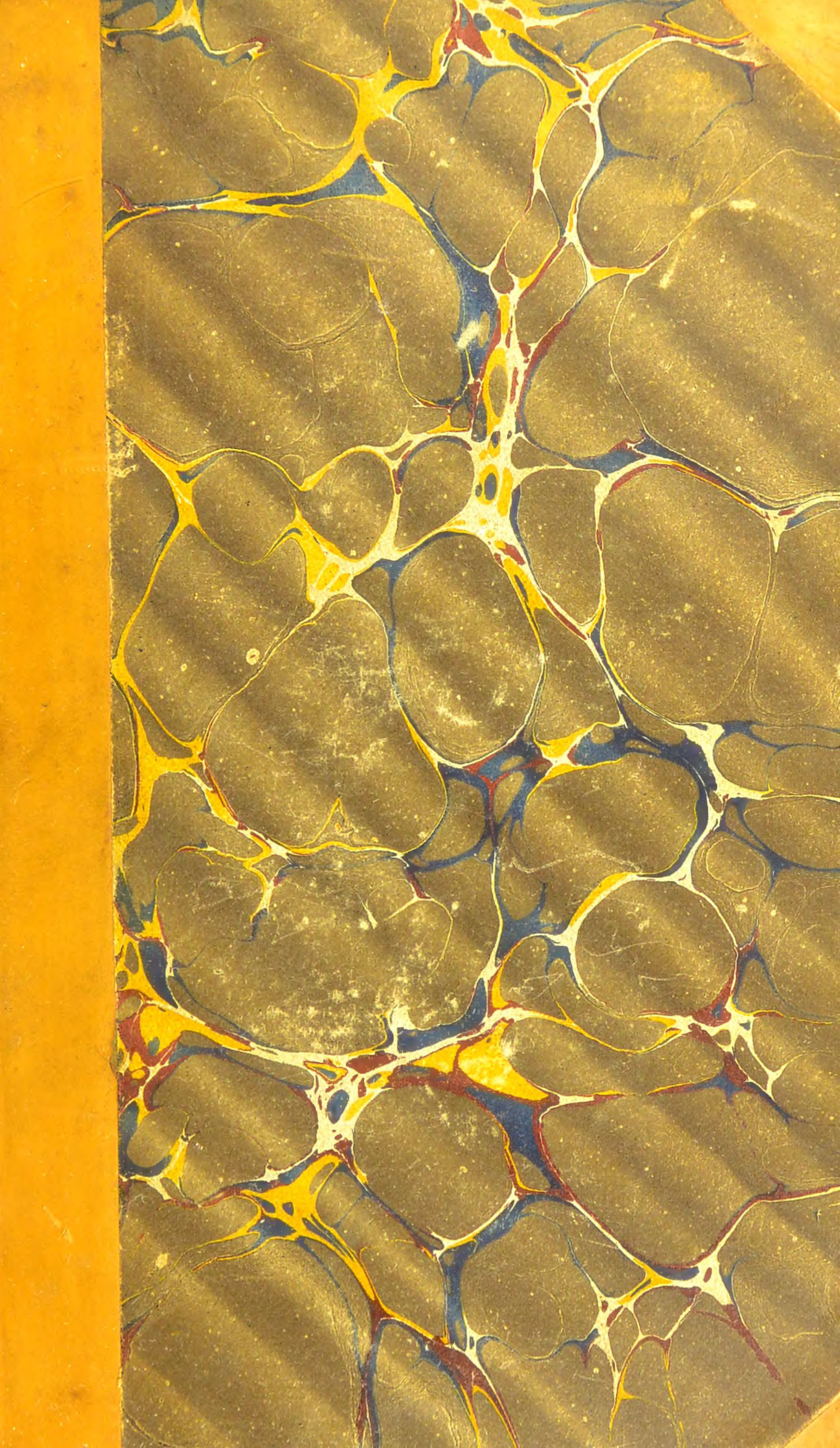


ÉLÉMENS
DE CHIMIE.

IMPRIMERIE DE E. LAURENT.



ÉLÉMENS DE CHIMIE,

PAR

E. MITSCHERLICH,

PROFESSEUR DE CHIMIE A BERLIN, MEMBRE DES ACADÉMIES DES SCIENCES DE BERLIN, NAPLES ET STOCKHOLM, ET DES SOCIÉTÉS ROYALES DE LONDRES ET ÉDIMBOURG, CORRESPONDANT DE L'INSTITUT DE FRANCE, DES ACADÉMIES DE SAINT-PÉTERSBOURG ET DE MUNICH, CHEVALIER DE L'ORDRE DE L'AIGLE ROUGE;

TRADUITS DE L'ALLEMAND SUR LA DERNIÈRE ÉDITION,

PAR M. B. VALÉRIUS,

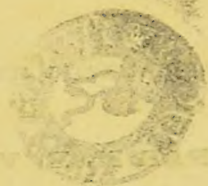
MEMBRE DE LA COMMISSION DES EXAMENS EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GAND, ANCIEN PROFESSEUR DE CHIMIE A CETTE UNIVERSITÉ, DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES DE L'UNIVERSITÉ DE LIÉGE, ET AUTEUR DE PLUSIEURS MÉMOIRES COURONNÉS PAR CETTE DERNIÈRE UNIVERSITÉ.

TOME DEUXIÈME.

BRUXELLES.

LOUIS HAUMAN ET COMP^e, LIBRAIRES.

1836.



PRÉFACE

A LA PREMIÈRE ÉDITION.

En composant ces Élémens je ne pouvais avoir pour but d'exposer, d'une manière complète et dans un ordre systématique, tous les faits qui sont du domaine de la chimie et des sciences qui s'y rattachent. Un tel travail eût été superflu puisque le Traité de Berzélius répond à tout ce que l'on peut désirer à cet égard. Je n'ai été déterminé à publier ces Élémens que par ma position personnelle, et je désire que la manière dont j'ai essayé de traiter la science soit considérée sous ce point de vue et excusée en conséquence. Aussi ces Élémens s'adressent-ils principalement aux étudians qui veulent s'instruire eux-mêmes, et à ceux qui suivent des cours ou qui se proposent de faire des expériences; et c'est notamment aux étudians qui ont besoin de la chimie pour leur vocation future, que j'ai surtout dû avoir égard; davantage au pharmacien, au médecin, au fabricant, à l'économiste, comme à quiconque désire s'enrichir de connaissances scientifiques générales; moins à celui qui se voue exclusivement à la chimie comme savant. J'ai, en outre, essayé de grouper les

moyens qui me paraissaient nécessaires pour l'étude de la chimie de manière à inspirer l'amour de la science aux élèves en même temps qu'ils l'approfondissent.

Les faits dont la chimie se compose reposent sur des phénomènes dont la plupart ont d'abord été créés par le génie de savans scrutateurs de la nature. Il est impossible que celui qui n'a pas vu ces phénomènes se forme une idée claire de la science elle-même, des parties dans lesquelles elle se divise, et des lois et résultats généraux auxquels on a été conduit en l'étudiant. C'est ainsi qu'on ne saurait concevoir nettement, par exemple, l'affinité chimique, les combinaisons et décompositions chimiques, l'état gazeux, liquide et solide des corps, si l'on n'a vu auparavant beaucoup de phénomènes d'où l'on puisse déduire ces faits. Par conséquent la manière la plus parfaite et la plus facile d'enseigner la chimie consiste à faire devant l'élève des expériences qui lui permettent de créer lui-même la science, et à le rendre attentif aux phénomènes, à leur explication et à leur connexion entre eux, sans jamais se baser sur des faits qu'il n'ait vus et expliqués ou qu'il ne puisse voir bientôt. Dans la chimie le professeur est plus favorisé que dans toute autre science. En effet, les matières qui donnent lieu aux phénomènes les plus variés, par exemple, l'oxigène, le soufre sont en même temps celles qui procurent le plus facilement une idée des faits les plus impor-

tans, puisque parmi le grand nombre des combinaisons qu'elles forment il y en a toujours quelques unes qui conduisent à des résultats généraux au moyen d'expériences faciles à exécuter. Le professeur de chimie ou l'auteur d'un ouvrage destiné au premier enseignement de la chimie doit par conséquent s'efforcer de choisir et de coordonner les expériences de manière à exposer la science entière insensiblement et en passant du simple au composé. Ainsi l'arrangement et le développement des diverses parties de la science ne sont pas les seules difficultés contre lesquelles il ait à lutter, il faut en outre qu'il la déduise d'expériences faciles à passer en revue et à expliquer. Alors l'élève a la satisfaction de s'être convaincu par ses propres observations de l'exactitude des faits avérés et de pouvoir se procurer à chaque instant cette conviction en répétant les expériences. Si en outre on choisit celles-ci de manière qu'elles servent à expliquer les phénomènes que nous avons journellement sous les yeux, l'élève aura encore l'avantage de se rappeler sans cesse la théorie chimique et de se graver avec plaisir et sans effort un grand nombre de faits dans la mémoire.

Fidèle à ce principe, j'ai commencé immédiatement les Élémens par la description d'expériences, notamment de celles d'où l'on puisse déduire les idées générales les plus importantes. Tout phénomène chimique étant accompagné de phénomènes physiques, la nature des choses n'exige

nullement qu'on dissocie la chimie d'avec la physique. Pour que l'élève acquière des connaissances profondes en chimie il est de toute nécessité qu'il n'omette aucun des phénomènes qu'une expérience opère. Aussi dans plusieurs endroits des Élémens, après avoir décrit un nombre suffisant de phénomènes, en ai-je donné une revue générale, et ai-je cherché à développer les lois et résultats généraux auxquels ils conduisent, qu'ils aient appartenus précédemment à la physique ou à la chimie. J'ai en outre le désir, après avoir traité dans le troisième volume des métaux et de leurs combinaisons, ainsi que des composés de la nature organique importans pour la théorie chimique, d'exposer dans le quatrième volume les phénomènes qu'on range dans la physique et les lois générales des phénomènes chimiques ; c'est-à-dire la doctrine des proportions définies, celle de la forme cristalline des corps et celles de l'affinité chimique, du magnétisme, de l'électricité, de la chaleur, de la lumière et de la pesanteur. Toutefois je n'aurai principalement égard qu'à l'éducation générale de l'étudiant qui a un besoin particulier de la chimie pour son état futur. Quand j'aurai achevé, dans le quatrième volume, la description de tous les faits qui constituent la science chimique, je finirai par résumer les résultats généraux auxquels ils ont conduit et qui se trouvent dispersés dans les Élémens, et par rapporter la relation de la chimie avec d'autres sciences et avec

les métiers. Ainsi j'exposerai à la fin et comme un résultat de l'ouvrage ce qu'ordinairement on a coutume de mentionner dans l'introduction. A cette revue générale j'essayerai d'annexer une histoire abrégée de la chimie.

Afin d'inspirer à l'élève plus d'intérêt et d'amour pour l'étude de la chimie, j'ai cherché à mettre la théorie chimique autant que possible en rapport avec les phénomènes qu'on a l'occasion de remarquer dans la vie ordinaire ou dans les métiers et dans les fabriques. C'est pourquoi j'ai traité amplement, par exemple, des procédés chimiques par lesquels on se procure de la lumière et de la chaleur, et je n'aurais pas fait mention de plusieurs objets d'art, par exemple, de la machine à vapeur et de la fabrication du gazlight, si je n'avais pas particulièrement destiné cet ouvrage à mes auditeurs dont je peux supposer qu'un grand nombre ne négligeront pas l'occasion de voir de tels établissemens à Berlin.

L'élève devant former lui-même la science au moyen d'expériences, l'étude de la chimie exige une tension d'esprit dont le jeune âge n'est pas capable. Avant l'âge de seize ans, même quand on veut se livrer exclusivement à la chimie ou à d'autres études pour lesquelles cette science est indispensable, on fait mieux d'exercer ses sens et d'orner sa mémoire d'autres matières; il vaut mieux, par exemple, consacrer ce temps à l'étude de la botanique ou des sciences naturelles descriptives en général, à celle des langues ou des mathémati-

ques. Avant ce temps l'étude de la chimie tourne facilement en simple amusement, et d'ordinaire celui qui s'est occupé de la chimie trop tôt et seulement en jouant a perdu plus tard l'intérêt pour la science. Ajoutez à cela le mode d'enseignement dans le jeune âge : une leçon d'une heure sur la chimie exige une répétition de plusieurs heures, afin que l'élève puisse réfléchir sur les phénomènes dont il a été témoin et les concevoir justement ; or, dans l'enseignement scolaire les objets sont trop variés et se succèdent trop rapidement pour laisser assez de temps à l'élève. C'est pour le même motif que l'étudiant à l'Université ne doit suivre simultanément dans un semestre que les cours de chimie et de botanique, ou ceux de chimie et d'anatomie.

L'étude de la chimie est devenue un besoin pour tout homme bien élevé ; elle n'exige d'autres connaissances préliminaires que celles de la langue maternelle et des premiers élémens des mathématiques ; elle est indispensable pour le médecin, le pharmacien, le fabricant et l'économe ; mais à ceux-ci en particulier la chimie n'est réellement utile qu'autant qu'ils ont acquis leurs connaissances par l'observation des phénomènes. Il est même plutôt nuisible qu'utile de lire simplement les faits et de se les inculquer dans la mémoire, si on veut les employer dans la pratique, puisque, sans avoir vu soi-même les phénomènes, on ne peut s'en former une idée claire et précise, et qu'une

confiance fondée sur des connaissances incomplètes conduit ordinairement à des erreurs. Des leçons où se font des expériences, et une instruction pour la répétition des expériences les plus importantes par l'élève lui-même, facilitent beaucoup l'étude de la chimie. Cependant je me suis efforcé à décrire les expériences fondamentales d'une manière tellement claire, qu'on peut les exécuter même sans instruction ultérieure. On peut se procurer facilement à Berlin *, sans exception, tous les appareils décrits dans les Élémens.

Je n'ai rapporté ni les inventeurs des différens faits, ni les sources où ils se trouvent pour la première fois décrits de la manière la plus précise et la plus détaillée. J'espère pouvoir réparer cette omission dans l'histoire abrégée de la chimie, de telle sorte que l'étudiant voie comment se font et se poursuivent les découvertes et qu'il gagne de l'amour et de l'intérêt pour les recherches et y soit excité par l'exemple des naturalistes dont le talent et l'application ont créé la chimie.

Je me suis attaché aussi intimement que possible au Traité de chimie par Berzélius, dans la supposition, que quiconque veut se perfectionner davantage en chimie mette cet ouvrage à profit. Pour l'étude des sources et la consultation, le ma-

* Les grands instrumens de physique sont construits avec une bonté supérieure dans les ateliers du sieur *Pistor,* conseiller intime, et dans ceux du sieur *Oertling* ; les ustensiles et appareils chimiques se trouvent chez le sieur *Luhmé*.

nuel de Gmelin, qui renferme la description complète de tous les faits relatifs à la chimie, est indispensable.

Berlin, ce 20 août 1831.

MITSCHERLICH.

PRÉFACE

A LA SECONDE ÉDITION.

Les recherches importantes qui ont été faites depuis la publication de la première édition de ces Élémens, particulièrement sur les combinaisons formées de carbone, d'hydrogène et d'oxigène, m'ont déterminé à faire imprimer cette seconde édition avant la deuxième partie de ces Éélmens, laquelle, je l'espère, sera terminée en peu de temps. J'ai poursuivi, dans la deuxième édition, le même plan que j'ai indiqué dans la préface de la première; favorisé par les dernières découvertes, j'ai même pu le faire mieux. J'espère que le lecteur se convaincra également dans celle-ci que j'ai fait moi-même des expériences sur les objets fondamentaux pour pouvoir les décrire d'après mes propres idées. N'ayant pu rapporter les observations dans le même ordre dans lequel elles ont été faites par les chimistes et n'ayant pour cette raison pu citer les noms des différens observateurs, j'aurais indiqué exactement dans des notes les sources que j'ai utilisées, s'il n'avait paru, en même temps que cette édition, une nouvelle édition du Traité de chimie par Berzélius, lequel

renferme ces indications comme ouvrage complet. Quant aux observations nouvelles que je rapporte, je prie ceux qui veulent les rapporter à leur tour, si elles ne sont pas mentionnées dans les Traités de Berzélius, Gmelin, Dumas, ou dans des journaux publiés avant ces Élémens, de dire seulement qu'elles sont exposées dans mes Élémens, et de ne les faire passer pour les miennes que dans le cas où moi-même ou mes amis en mon nom, nous les avons signalées comme faites par moi. Je n'ai jamais reçu des communications privées.

L'impression de cet ouvrage ayant déjà commencé dans l'hiver 1832-1833, le premier volume ayant déjà été achevé en novembre et le deuxième, sauf les trois dernières feuilles, l'ayant déjà été à la fin de mars, je n'ai pu recueillir maintes observations nouvelles. Je n'en ai ajouté que peu dans les additions. Je les rapporterai d'une manière complète à la fin du quatrième volume, principalement encore par la raison qu'avant que ce livre ne soit achevé on peut attendre des éclaircissemens ultérieurs sur différens points qui occupent actuellement les chimistes, par exemple, sur les carbures d'hydrogène, sur les combinaisons de ces carbures et sur les acides empyreumatiques.

Le résultat de plusieurs recherches entreprises pendant l'impression de ces Élémens m'a déterminé à modifier la manière dont on a précédemment envisagé la composition de quelques combinaisons formées de carbone, d'hydrogène et d'oxi-

gène, par exemple, celles de l'alcool, de l'éther, de la benzoïle. J'ai rapporté au commencement et à la fin du deuxième volume, dans différens articles, la théorie que je considère actuellement comme la véritable.

Berlin, ce 1er juillet 1834.

MITSCHERLICH.

ÉLÉMENS

DE CHIMIE.

AFFINITÉ CHIMIQUE.

Dans plusieurs occasions, j'ai rapporté des phénomènes isolés qui établissent une distinction entre l'affinité chimique et d'autres forces. De ces phénomènes, nous concluons sur la nature de la force qui les produit; ils se divisent en deux classes : à la première appartiennent les phénomènes qui ont lieu lorsque la combinaison se fait, à la seconde ceux qui résultent des propriétés de la combinaison formée.

L'affinité chimique n'agit qu'au moment où les substances qu'on veut combiner arrivent en contact immédiat; la condition ordinaire est donc que la substance soit liquide ou gazeuse, ou qu'au moins la combinaison formée affecte l'un ou l'autre de ces états, pour que celle-ci n'empêche le contact en question. Dans beaucoup de cas la combinaison de substances, qui ont même une grande affinité réciproque, exige une température élevée ou la présence d'une *substance de contact*, non pour que l'affinité chimique soit augmentée, mais pour qu'il disparaisse, d'une manière non encore suffisamment expliquée, un obstacle à la combinaison chimique, sur lequel je reviendrai dans la partie consacrée à la physique et qu'on doit à juste titre chercher à déduire d'une source commune aux phénomènes élec-

triques. J'aurai souvent à faire mention de la chaleur comme moyen de provoquer ou de détruire des combinaisons chimiques. Il n'en sera pas de même quant aux substances de contact, attendu que les chimistes n'ont encore que peu considéré les phénomènes auxquels elles donnent lieu. Ici se rangent sans contestation non seulement les phénomènes que j'ai rapportés plus haut en traitant de la formation de l'éther et du sucre et ceux qu'on attribuait à une affinité prédisposante, mais encore ceux qui sont produits par les métaux poreux. Car si l'étendue de leur surface augmente l'action qu'ils déterminent, leur nature y contribue aussi, puisque d'autres substances beaucoup plus poreuses, par exemple la chaux, n'opèrent pas la combinaison des gaz hydrogène et oxigène. Chaque combinaison chimique entre des corps simples comme entre des corps composés donne lieu à un développement de chaleur, de magnétisme et d'électricité, ainsi que de lumière, si la chaleur est assez élevée.

Les substances qui forment la combinaison chimique s'unissent toujours dans un rapport déterminé et si intimement qu'on ne peut ni reconnaître ni séparer les molécules à l'aide du microscope le plus puissant ou de tout autre instrument. Les combinaisons chimiques ne sauraient être confondues qu'avec des mélanges mécaniques ou avec des combinaisons par attraction à de petites distances ; on les en distingue parce que celles-ci peuvent être séparées par des moyens mécaniques ou détruites par des substances, qui, à de petits éloignemens, exercent une attraction prépondérante sur une ou plusieurs substances de la combinaison. J'ai déjà rapporté les cas rares et les circonstances dans lesquels

une pareille attraction peut surmonter l'affinité chimique (p. 412, t. I.), et alors la combinaison doit être regardée comme chimique, à telles enseignes qu'elle cristallise, ou qu'elle est formée dans un rapport déterminé, ou qu'en s'unissant à d'autres substances elle donne des composés particuliers (acide hyposulfureux). Parmi les combinaisons cristallisées, il n'y a que les substances isomorphes (ayant la même forme cristalline) cristallisées ensemble qui ne soient pas des combinaisons chimiques; mais aussi ces substances ne se trouvent-elles pas unies en proportions déterminées.

LES DIFFÉRENTES CLASSES DES COMBINAISONS CHIMIQUES.

Les corps composés se forment lorsque les circonstances sont favorables à l'action de l'affinité chimique. Pour quelques corps, nous pouvons nous-mêmes réaliser ces circonstances; pour d'autres, la vitalité les produit dans les plantes et les animaux, et pour d'autres encore elles ont eu lieu lors de la formation des minéraux, savoir : durant les changemens que la surface terrestre a subis; mais la force est toujours la même et les combinaisons qu'elle donne se forment et s'arrangent toujours d'après les mêmes lois générales. Le chimiste peut produire à volonté un grand nombre de combinaisons qui s'opèrent également dans les plantes et les animaux, telles sont l'urée, l'acide oxalique, l'acide carbonique, l'ammoniaque et différens sels; pour plusieurs autres, sa perspicacité doit encore trouver les conditions sous lesquelles elles s'obtiennent.

On peut poser en principe que les substances simples

se combinent d'abord entr'elles et que les composés produits s'unissent ensuite à leur tour les uns avec les autres. Un corps simple ne peut même en général se combiner qu'avec un autre corps également simple. C'est ainsi que l'azote s'unit avec l'oxigène et donne de l'acide nitrique; c'est ainsi que l'antimoine s'unit au soufre, que le sodium s'unit au soufre ou à l'oxigène. La propriété qu'a le cyanogène, formé de carbone et d'azote, de se combiner avec les corps simples à l'instar du soufre et de l'oxigène, a donné lieu à bien des recherches de composés semblables, et la difficulté de ces travaux résulte déjà de ce que j'ai dit en traitant de la benzoïle et du camphogène : à l'avenir je n'aurai plus à signaler aucun exemple vraisemblable d'une exception pareille. Les combinaisons du chlore et du brôme avec l'eau, et celle de l'iode avec l'amidon sont des cas tout-à-fait isolés.

Des combinaisons chimiques formées de trois ou de quatre corps simples ne se rencontrent de préférence que parmi celles qui se font par le concours des forces vitales ou qui résultent de la décomposition de combinaisons produites de cette manière. Pour le plus grand nombre de ces combinaisons, l'on n'a pu encore constater si elles proviennent de l'union de deux ou même, dans quelques cas rares, de trois corps composés, ou bien si les trois ou quatre substances simples sont réunies uniformément. L'action de l'acide sulfurique sur l'alcool produit un acide particulier, l'acide sulfovinique. L'analyse fait voir qu'il est composé de carbone, d'hydrogène, de soufre et d'oxigène, mais la décomposition qu'il subit déjà à la simple ébullition comme aussi le rapport des principes constituans montrent que ceux-ci

s'y trouvent à l'état d'acide sulfurique et d'alcool. L'acide benzoïque consiste d'après l'analyse en 14 mesures de vapeur de carbone, 12 mesures de gaz hydrogène et 4 mesures de gaz oxigène; ainsi que je le rapporterai plus loin, il se laisse décomposer en une mesure de gaz acide carbonique et une mesure de vapeur de benzine. Jusqu'ici nous ne pouvons encore envisager d'une manière aussi simple la composition de l'acide acétique, formé de 6 mesures de gaz hydrogène, 4 mesures de vapeur de carbone, et 3 mesures de gaz oxigène, ainsi que celle de la plupart des acides végétaux. La recherche de pareilles équivalences occupe aujourd'hui les chimistes les plus distingués, et l'on peut s'attendre à ce que des notions profondes accroîtront considérablement celles que nous possédons sur ce sujet, même avant que ces Élémens de chimie ne soient achevés. Ces équivalences sont très importantes, non seulement parce qu'elles servent à grouper ensemble beaucoup de combinaisons isolées, mais encore parce qu'on en peut déduire des conclusions sur la manière dont elles se produisent et se transforment les unes dans les autres. Un grand nombre d'acides qu'on obtient dans la saponification ne diffèrent vraisemblablement entr'eux, que parce que le même carbure d'hydrogène s'y trouve combiné en différentes proportions avec l'acide carbonique. Quand on établit ces équivalences il faut surtout avoir égard à un phénomène dont j'ai déjà rapporté précédemment plusieurs exemples, savoir : que les mêmes substances, en se combinant dans les mêmes proportions en poids, peuvent produire 2 ou 3 combinaisons qui diffèrent complètement quant à leurs propriétés physiques et à leur tenue chimique, et dont on ne peut montrer positi-

vement si la différence doit être attribuée à une union des principes constituans plus intime dans l'une des combinaisons que dans l'autre. Lorsqu'on ajoute une dissolution d'alun à une dissolution de silicate de potasse ou de soude, il se précipite un silicate et il reste du sulfate de potasse ou de soude dans la liqueur. Le précipité se laisse facilement décomposer par les acides ordinaires, par exemple, par l'acide nitrique; échauffé jusqu'au point de fusion, il n'est plus attaquable aux acides les plus forts, par exemple, à l'acide sulfurique. Dans beaucoup de cas on peut faire voir, que lors du passage d'une combinaison peu intime à une autre qui l'est davantage, il se développe du colorique et de la lumière comme cela s'observe, par exemple, sur l'antimoniate de cuivre. Ce phénomène se produit surtout avec une grande beauté, lorsqu'on chauffe le minéral appelé gadolinite dans un tube, de telle sorte que l'air ne puisse y affluer ni un gaz s'échapper. Le passage du phosphate de magnésie au pyrophosphate se fait aussi de cette manière. Si l'on admet que dans les phénomènes vitaux ou dans la décomposition des composés chimiques, végétaux ou animaux, il se produise des circonstances qui, à l'instar de la température dans les exemples mentionnés, puissent déterminer des combisons tantôt plus, tantôt moins intimes, la théorie que je viens d'exposer fournit un moyen d'expliquer d'une manière simple la composition ainsi que la décomposition si compliquées des combinaisons organiques. En effet, nous pouvons alors admettre que, par exemple, l'eau forme soit des combinaisons faibles, d'où elle se laisse expulser facilement, et qui soient comparables aux silicates produits par la voie humide, soit des combinai-

sons plus intimes, comparables aux silicates rougis au feu. Dans cette hypothèse, l'alcool et l'éther devraient être regardés comme de pareilles combinaisons intimes. De même, les différentes espèces d'éther peuvent être envisagées comme des combinaisons intimes d'hydrogène carboné et d'éther ordinaire avec des acides ; le sucre de raisin peut l'être comme une combinaison intime d'acide carbonique, d'hydrogène carboné et d'eau, de sorte que l'hydrogène carboné ne formerait alors que des combinaisons intimes.

Sauf peu de cas rares, dont j'ai rapporté quelques uns, un corps simple ne se combine pas avec des substances composées; c'est ainsi qu'aucun métal, par exemple, ne se combine avec un acide. Les combinaisons de deux corps simples peuvent être appelées combinaisons du premier ordre. On peut nommer combinaisons du second ordre, celles qui résultent de l'union de deux combinaisons du premier ordre; celles-ci se combinent aussi, en général, deux à deux; ainsi les combinaisons de l'oxigène, du soufre, du chlore, du brôme, de l'iode, du cyanogène, du fluor et de l'hydrogène se combinent entre elles. Les combinaisons de l'hydrogène s'unissent fréquemment aux autres, celles-ci ne s'unissent généralement qu'entre elles, comme les combinaisons de l'oxigène avec les combinaisons de l'oxigène, celles du soufre avec celles du soufre, pour former les sels qu'on nomme respectivement oxisels et sulfosels; rarement un composé d'oxigène se combine avec un sulfure ou un chlorure, comme l'oxide d'antimoine avec le sulfure ou le chlorure d'antimoine. Les combinaisons de trois substances composées sont des cas rares et extraordinaires. On peut appeler combinai-

sons du troisième ordre, celles du second ordre entre elles ou avec celles du premier ordre. Les oxisels se combinent entre eux et forment les sels qu'on nomme sels doubles, par exemple, le sulfate de magnésie avec le sulfate de potasse; il arrive très rarement qu'une telle combinaison renferme deux acides différens. Une combinaison du second ordre se trouve fréquemment combinée avec de l'eau. Une telle combinaison est, par exemple, le gypse, qui consiste en sulfate de chaux avec de l'eau, rarement avec d'autres combinaisons. La combinaison du cyanure d'argent avec le nitrate d'oxide d'argent est cependant un exemple de ce cas, auquel on peut rapporter aussi les combinaisons de l'hydrochlorate d'ammoniaque avec des chlorures et des oxides métalliques, de l'hydrocyanate d'ammoniaque avec des cyanures métalliques, et ainsi de suite. Les combinaisons du troisième ordre ne se combinent plus qu'avec l'eau, et de ces combinaisons résulte un quatrième ordre; des combinaisons plus compliquées n'existent pas.

Les dénominations : sel, base et acide proviennent d'une époque reculée de la science; en traitant des combinaisons de l'oxigène, j'ai indiqué par anticipation ce qu'elles signifient. Avec la découverte des hydracides il a fallu changer l'ancienne définition d'après laquelle un acide contenait de l'oxigène, et avec celle des sulfosels l'idée du sel a reçu une nouvelle extension. On pourrait généralement nommer sels toutes les combinaisons du second ordre en plaçant comme bases la potasse et la soude à côté des chlorures de potassium et de sodium, lesquels, quant à leurs autres propriétés, ont la plus grande ressemblance avec les sulfates de potasse et de soude, et en général avec les oxisels; voilà pourquoi

l'on a formé une classe à part des combinaisons du chlore, du brôme, de l'iode et du cyanogène et qu'on les désigne sous le nom de sels haloïdes.

LOI DES PROPORTIONS DÉFINIES.

Les combinaisons chimiques, quel que soit l'ordre auquel elles appartiennent, sont toujours composées dans un rapport déterminé; l'oxide de plomb, qui s'unit aux acides, contient 100 parties de plomb sur 7,725 parties d'oxigène. Les différens rapports dans lesquels les corps se combinent ainsi que la manière de les trouver sont deux sujets qu'on ne peut traiter que dans l'histoire particulière de chaque corps. L'oxigène et l'hydrogène s'unissent dans les rapports les plus variés avec d'autres substances; c'est ainsi que le manganèse s'unit avec l'oxigène en cinq proportions, mais avec le chlore en deux seulement. Les acides ne se combinent en général qu'en un rapport avec les bases, souvent néanmoins l'on rencontre des combinaisons dans plusieurs rapports; l'acide sulfurique se combine avec la chaux en un rapport, avec la potasse en trois rapports différens. Quant aux rapports dans lesquels les sels se combinent pour former des sels doubles, la multiplicité n'est encore connue que parmi les minéraux.

COMBINAISON DES CORPS CONSIDÉRÉS SOUS LE RAPPORT DES VOLUMES.

Pour les substances dont on peut déterminer la pesanteur spécifique à l'état gazeux, il est facile d'indiquer tant en poids qu'en mesure la composition et la loi d'a-

près laquelle celle-ci se fait. Quelquefois l'on peut aussi donner le rapport entre le volume qu'occupe la combinaison à l'état de gaz et celui que remplissent les substances dont elle est composée. Les rapports qu'on a observés jusqu'ici à cet égard sont les suivans :

mes.			mes.		mes.
1 gaz azote	avec	1	gaz oxigène	= 2	gaz deutoxide d'azote.
1 gaz chlore	»	1	gaz hydrogène	= 2	gaz acide hydrochlorique.
1 vap. de brôme	»	1	»	= 2	gaz acide hydrobromique.
1 vap. d'iode	»	1	»	= 2	gaz acide hydriodique.
1 gaz cyanog.	»	1	»	= 2	gaz acide hydrocyanique.
1 »	»	1	gaz chlore	= 2	gaz chlorure de cyanogène.
1 v. de mercure	»	1	»	= 1	vap. de deutochlorure de mercure.
1 »	»	1	vap. de brôme	= 1	vap. de deutobromure de merc.
1 »	»	1	vap. d'iode	= 1	vap. de deutoiodure de mercure.
2 gaz hydrog.	»	1	gaz oxigène	= 2	vapeur d'eau.
2 gaz azote	»	1	»	= 2	gaz protoxide d'azote.
2 v. de mercure	»	1	gaz chlore	= 2	v. de protochlorure de mercure.
2 »	»	1	vap. de brôme	= 2	v. de protobromure de mercure.
2 gaz oxigène	»	1	gaz azote	= 2	v. d'acide nitroso-nitrique.
1 gaz azote	»	3	gaz hydrogène	= 2	gaz ammoniaque.
1 vap. d'arsenic	»	3	gaz oxigène	= 1	acide arsenieux.
1 v. de soufre	»	3	gaz chlore	= 3	vap. de chlorure de soufre.
1 »	»	6	gaz oxigène	= 6	acide sulfureux.
1 »	»	6	gaz hydrogène	= 6	gaz hydrogène sufuré.
1 v. de phosph.	»	6	»	= 4	gaz hydrogène phosphoré.
1 v. d'arsenic	»	6	»	= 4	gaz hydrogène arseniqué.
1 v. de phosph.	»	6	gaz chlore	= 4	vap. de chlorure de phosphore.
1 v. d'arsenic	»	6	»	= 4	vapeur de chlorure d'arsenic.
1 »	»	6	vap d'iode	= 4	vap. d'iodure d'arsenic.
1 v. de soufre	»	6	v. de mercure	= 9	vap. de sulfure de mercure.
1 v. de soufre	»	9	gaz oxigène	= 6	vap. d'acide sulfurique.
1 v. de phosph.	»	10	gaz chlore	= 6	v. de deutochlorure de phosphore.

Il suit de ces observations que l'espace occupé par une combinaison gazeuse de corps également gazeux est dans un rapport simple avec l'espace rempli par

ces gaz avant l'expérience. On peut exprimer cette loi d'une manière plus simple encore en l'énonçant ainsi : les gaz, en se combinant, éprouvent, chacun pour *soi*, une dilatation ou une condensation, qui est dans un rapport très simple avec le volume primitif, et la combinaison se fait alors sans changement de volume. D'après le premier énoncé l'on dirait, par exemple, 7 mesures d'un mélange formé de 1 mesure de vapeur de phosphore et 6 mesures de gaz hydrogène ou de gaz chlore se condensent en 6 mesures, et 11 mesures d'un mélange formé de 1 mesure de vapeur de phosphore et 10 mesures de gaz chlore se condensent en 6 mesures; d'après le second l'on dirait : 1 mesure de vapeur de phosphore se combine avec 3 mesures de gaz hydrogène ou de gaz chlore condensés de la moitié de leur volume pour donner 4 mesures, et 1 mesure de vapeur de phosphore avec 5 mesures de gaz chlore, lequel occupait précédemment 10 mesures, pour produire 6 mesures. Cette théorie qui permet de simplifier les rapports compliqués relatifs au soufre, au phosphore, à l'arsenic et au mercure est très vraisemblable. Car d'abord elle s'applique à toutes les combinaisons des substances précitées et ensuite elle n'est pas en opposition avec nos expériences sur le rapport entre le volume que les corps occupent lorsqu'ils prennent la forme gazeuse et le calorique qui devient latent dans ce phénomène. Que dis-je? il faut même qu'on examine de nouveau la question de savoir si, à l'instar du gaz oléfiant qui, quoique composé de la même manière que l'hydrogène carboné liquide du gaz de l'huile, occupe un volume double, les corps regardés jusqu'ici comme simples ne présentent pas également de telles modifica-

tions. En effet, cette question n'est pas encore décidée quoique de nombreuses expériences entreprises à des températures très différentes n'aient encore fait découvrir aucun exemple d'un cas pareil. Je rapporterai encore d'autres argumens en faveur de la même théorie à la fin de ce volume.

Outre les rapports précités, on connaît encore les suivans, à cela près que l'on n'a pu déterminer la pesanteur spécifique de la combinaison.

1 m.	avec	5 m.	(par exemple	l'acide phosphorique.)
2 m.	»	3 m.	»	l'acide nitreux.)
2 m.	»	5 m.	»	l'ac. nitrique, l'ac. chlorique, etc.)
2 m.	»	7 m.	»	l'acide oxichlorique.)

Dans une autre série on connaît la pesanteur spécifique de la combinaison avec celle d'un des principes constituans. Ainsi l'on sait que

1 mesure de vapeur de chlorure d'étain, de chlorure de titane ou de chlorure de silicium, contient 2 mesures de chlore et que 1 mesure de vapeur de chlorure d'antimoine ou de chlorure de bore, renferme 1 1/2 mesure du même gaz.

Tous les rapports que nous venons de citer sont, comme on le voit, très simples ; il n'en est pas de même pour les rapports dans lesquels se combinent la vapeur de carbone et les gaz hydrogène, oxigène et azote. Comme cependant, d'après ce que j'ai déjà dit, il y a lieu d'espérer qu'on en trouvera de plus simples, il vaut mieux ne pas encore les exposer comme définitifs.

COMBINAISON DES CORPS CONSIDÉRÉS SOUS LE RAPPORT DU POIDS.

On a vainement cherché entre les poids des corps simples qui se combinent un rapport aussi simple que celui qu'on a trouvé pour les volumes des gaz. Il n'y a que quelques corps composés dans lesquels on remarque entre les principes constituans un rapport à peu de chose près aussi simple; par exemple, 100 parties d'oxigène se combinent avec 12,4796 parties d'hydrogène : pour que le rapport fut comme 1 : 8, il faudrait que la quantité pondérable de l'hydrogène s'élevât à 12,5. Pour d'autres corps, tels que l'oxide de plomb et d'autres oxides métalliques dont on peut déterminer très exactement la composition, on est en état de démontrer de la manière la plus précise qu'il n'existe pas de rapport simple entre les poids des principes constituans et que, si un tel rapport se rencontre quelque part, cela paraît être l'effet du hasard.

Il est de la plus haute importance de chercher le principe en vertu duquel ces rapports numériques ne sont pas simples; parmi les moyens qu'on peut employer à cet effet, je ne ferai ici mention que d'un, pour faire voir que la question dont il s'agit est renfermée dans le domaine du scrutateur de la nature. Les pesées que nous faisons reposent sur l'attraction entre la masse de la terre et celle des substances à peser, par conséquent, si les poids sont, par exemple, en plomb et la substance à peser du soufre, sur la force attractive de la terre et du plomb et sur celle de la terre et du soufre. Mais si au lieu de faire la pesée sur la terre, nous opérions, par

exemple, sur un globe en platine, ce serait l'attraction du platine sur le plomb et sur le soufre qui déterminerait le rapport entre les poids des deux corps. Si donc le platine exerce sur le plomb et sur le soufre une attraction différente de celle de la masse terrestre sur les mêmes corps, le rapport entre les poids de ces corps serait aussi différent, et au lieu que le plomb et le soufre se combinent sur la terre dans le rapport de 100 à 15,54, les mêmes masses pourraient s'unir dans un tout autre rapport en poids. En considérant le phénomène d'une manière purement spéculative, l'on doit même toujours s'attendre à trouver un rapport composé entre les quantités pondérables des substances simples, sur la terre qui consiste en couches si hétérogènes, et un rapport simple sur un monde formé d'une masse simple. Si l'on pouvait, en prenant le poids du soufre et celui du plomb, placer dans une première opération au-dessus et dans une seconde au-dessous de la balance, une assez grande masse de platine, pour que l'attraction de ce métal sur le soufre et sur le plomb devînt sensible comparativement à la force attractive de la terre, il suffirait d'une double pesée pour constater le fait qui nous occupe. Mais la masse de la terre est trop grande pour permettre l'exécution d'une pareille expérience; néanmoins, au lieu du platine, on peut utiliser le soleil d'une manière semblable en déterminant les poids qu'on cherche à midi et à minuit précis. Si, par exemple, l'attraction entre une masse de soufre et la masse du soleil est plus grande que l'attraction entre la masse terrestre et celle du soufre, et que l'attraction du plomb sur le soleil soit la même que sur la terre, une masse de soufre, qui, à midi balançait une masse de plomb, pèsera davantage

que cette dernière à minuit. Or, des expériences exactes, où l'on pouvait apprécier une différence de poids d'un millionième, et entreprises avec beaucoup de substances, avec celles surtout qui offrent la plus grande différence pondérable dans leurs combinaisons, par exemple, avec le platine et l'eau, l'alcool et le mercure ou le plomb, ces expériences, dis-je, n'ont donné aucune variation de poids dans les circonstances indiquées. Il faut donc ou que la masse du soleil ne soit guère différente de celle de la terre sous le rapport chimique, objet sur lequel je reviendrai dans la partie de ces Élémens consacrée à la physique, ou que nous cherchions un autre principe pour expliquer la complexité des rapports dans les combinaisons chimiques, quant aux poids des principes constituans.

Il résulte de la loi qui régit la combinaison des corps considérée sous le rapport des volumes, et des nombreux exemples de décompositions rapportés précédemment, qu'après avoir étudié attentivement quelques combinaisons en petit nombre, on peut calculer la composition de beaucoup d'autres combinaisons obtenues au moyen de celle qu'on a examinée. La plupart des oxides métalliques, ceux surtout qu'il est important de connaître, sont décomposés par les acides hydrochlorique, hydriodique, hydrobromique, hydrofluorique, hydrosulfurique et hydrocyanique, de telle façon, que l'hydrogène et l'oxigène forment de l'eau et que le métal revivifié se combine avec la substance qui était unie à l'hydrogène. Pour peu qu'il y eût du métal ou de l'autre substance en excès, les moyens ordinaires le feraient découvrir à l'instant. Connaissant la composition de la combinaison de l'hydrogène, celle de l'eau et celle de l'oxide

métallique, on peut calculer celle de la combinaison du métal. 100 parties d'oxigène se combinent d'après les expériences les plus exactes avec 12,4796 parties d'hydrogène pour former de l'eau, et 12,4796 parties d'hydrogène avec 442,650 parties de chlore, avec 201,165 parties de soufre, etc., pour produire respectivement de l'acide hydrochlorique, de l'acide hydrosulfurique, etc. De là il suit, si la décomposition s'opère de la manière indiquée, qu'au lieu de 100 parties d'oxigène, 442,650 parties de chlore ou 201,165 parties de soufre s'unissent au métal de l'oxide.

Lorsqu'un chlorure ou un sulfure en contact avec l'eau se transforme en un oxide et en une combinaison hydrogénée, comme par exemple, le chlorure de silicium en acides silicique et hydrochlorique, le sulfure de fer au moyen de l'acide sulfurique aqueux en protoxide de fer et en hydrogène sulfuré, on calcule de la même manière la composition de l'oxide uni à l'acide, celle du chlorure ou du sulfure métallique étant connue. Ainsi suivant qu'on peut déterminer plus exactement la composition de l'oxide, ou celle du chlorure, du sulfure, etc., on choisit l'une ou l'autre pour le calcul. Dans la supputation des composés du plomb, du cuivre et de beaucoup d'autres subtances on part des oxides; pour le sodium, le potassium et les autres métaux de cette classe, il est difficile de déterminer exactement l'oxide, tandis qu'on peut très aisément trouver la composition du chlorure. Très fréquemment l'on peut faire servir les deux méthodes et même encore une troisième, que j'exposerai incessamment. Quant aux moyens à employer pour chaque substance en particulier, ils dépendent de ses propriétés

chimiques et ne peuvent être bien compris que plus tard dans l'histoire individuelle de chacune d'elles.

Les cas dans lesquels on peut calculer la composition avec un petit nombre de données expérimentales sont encore plus nombreux parmi les sels; les oxisels, où l'oxigène de l'acide est à celui de la base dans un rapport simple, forment de beaucoup la majeure partie des sels. La loi de ce rapport simple se démontre le plus facilement au moyen des sels qui sont précipités par des métaux. Si l'on prend, par exemple, une dissolution de sulfate d'oxide d'argent cristallisé et qu'on y place une baguette de cuivre, l'argent se séparera et le cuivre se dissoudra sans que de l'oxigène devienne libre; en évaporant la liqueur jusqu'à ce que toute l'eau liquide soit expulsée, on n'obtiendra que du sulfate de cuivre cristallisé. Si au lieu du cuivre, l'on prend du fer ou du zinc, ou si dans la dissolution d'un sel de cuivre on plonge une baguette de fer ou de zinc, tout l'argent du sel d'argent ou tout le cuivre du sel de ce métal se séparera, du fer ou du zinc se dissoudra, et quand on aura chassé l'eau, il ne restera que des cristaux de sulfate de protoxide de fer ou de sulfate d'oxide de zinc. En faisant les mêmes expériences avec beaucoup d'autres métaux et avec des sels contenant d'autres acides, on obtiendra toujours des résultats pareils. D'où il résulte que l'un des métaux ne fait que se substituer à l'autre, et que par conséquent le rapport de l'oxigène de la base à l'oxigène de l'acide est le même dans le sel employé et dans celui qu'on obtient. Quant à d'autres sels qui ne sont pas susceptibles d'une pareille décomposition, tels que ceux à bases de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte, de strontiane, de chaux et de mangnésie, on peut se servir des

chlorures pour constater la même loi. Lorsqu'on précipite, par exemple, du chlorure de barium avec du nitrate d'oxide d'argent, il se forme du chlorure d'argent et du nitrate de baryte (nitrate d'oxide de barium) ce dont on peut facilement se convaincre par l'évaporation, puisqu'il ne se dégage alors que de l'eau et qu'il reste du nitrate de baryte cristallisé. Il résulte de cette expérience que l'oxigène et l'acide nitrique, en se portant sur le barium, conservent entre eux le même rapport dans lequel ils étaient combinés avec l'argent. En examinant la dissolution des combinaisons cristallisées, on trouve qu'elles ne changent pas la couleur du tournesol, tandis qu'un millionième d'acide ou de base ajouté à la liqueur suffit pour faire rougir ou, dans le dernier cas, bleuir ce réactif. La teinture de tournesol offre par conséquent le moyen de constater sans évaporation, avec promptitude et de la manière la plus précise, que la liqueur contient seulement le sel cristallisé.

L'existence d'un rapport déterminé se démontre absolument de la même manière que dans les expériences précitées, par la décomposition des sels neutres. Lorsqu'on ajoute, par exemple, du nitrate de baryte à une dissolution de sulfate de soude, il se précipite du sulfate de baryte neutre et du nitrate de soude neutre reste en dissolution. Par conséquent, quand on a constaté par l'expérience que dans le sulfate de soude et dans le sulfate de baryte, l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 3 : 1, et dans le nitrate de baryte comme 5 : 1, on peut être sûr que ce dernier rapport a aussi lieu pour le nitrate de soude neutre.

On a donné autrefois le nom de sels neutres à ceux qui ne changent point les couleurs végétales, parce que

les propriétés de l'acide comme celles de la base y paraissaient détruites (neutralisées). Cependant, comme la manière dont les matières colorantes se comportent avec des dissolutions, repose sur une affinité de la matière colorante pour l'acide ou la base, il vaut mieux nommer sels neutres ceux dans lesquels l'oxigène de l'acide est à celui de la base dans un rapport égal pour tous. On dira, par exemple, que les sulfates sont neutres, lorsque l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 3 : 1, et que les nitrates sont neutres, lorsque ce rapport est comme 5 : 1. Les sels sont appelés acides ou basiques suivant qu'ils contiennent plus d'acide ou plus de base qu'il n'en faut pour ce rapport. La composition des sels basiques ou acides ne peut se déterminer qu'au moyen d'expériences dans lesquelles on est obligé de peser. Ces sels ont aussi donné constamment un rapport défini; dans les sels acides, la même quantité de base est ordinairement combinée avec deux fois autant d'acide, et dans les sels basiques, il y a, pour la même quantité d'acide, deux ou trois fois autant de base que dans les sels neutres. Ce n'est qu'à l'aide de l'expérience qu'on peut trouver la composition des sels doubles et celle des hydrates.

Dans un grand nombre de recherches scientifiques et de travaux d'art il est de la plus haute importance de savoir calculer en poids les rapports dans lesquels les corps se combinent et se décomposent ou dans lesquels les différentes combinaisons sont constituées. Comme les composés oxigénés sont beaucoup plus nombreux que tous les autres, et se rencontrent bien plus fréquemment dans les calculs, on rend ceux-ci les plus commodes possibles, en prenant le poids de l'oxigène égal à 100 et

calculant d'après cette supposition les rapports numériques dans lesquels les autres corps se combinent, soit avec l'oxigène, soit entre eux. Les expériences les plus exactes ont donné les nombres suivans pour les corps simples :

CORPS SIMPLES.	FORMUL.	O = 100.	CORPS SIMPLES.	FORMUL.	O = 100.
Oxigène . . .	O	100	Thorium . . .	Th	744,900
Hydrogène . . .	H	6,2398	Cérium	Ce	574,718
	H^2	12,4796		Ce^2	1149,436
Azote	N	88,518	Manganèse . . .	Mn	355,787
	N^2	177,036		Mn^2	711,575
Soufre	S	201,165	Fer	Fe	339,213
	S^2	402,330		Fe^2	678,426
Sélénium . . .	Se	494,582	Nickel	Ni	369,675
	Se^2	989,164	Cobalt	Co	368,991
Phosphore . . .	P	196,155	Zinc.	Zn	403,226
	P^2	392,310	Cadmium . . .	Cd	696,767
Chlore	Cl	221,325	Plomb	Pb	1294,498
	Cl^2	442,650		Pb^2	2588,996
Brôme	Br	489,150	Étain	Sn	735,294
	Br^2	978,300	Bismuth . . .	Bi	886,918
Iode.	J	789,145	Urane	U	2711,360
	J^2	1578,290	Cuivre	Cu	395,695
Fluor	F.	116,900		Cu^2	791,390
	F^2	233,800	Mercure. . . .	Hg	1265,822
Carbone	C	76,437		Hg^2	2531,644
	C^2	152,875	Argent	Ag	1351,607
Bore	B	135,983	Palladium . . .	Pd	665,840
	B^2	271,966	Rhodium . . .	R	651,400
Silicium . . .	Si	277,478	Iridium . . .	Ir	1233,260
	Si^2	554,956	Platine	Pt	1233,260
Potassium . . .	K	489,916	Osmium . . .	Os	1244,210
	K^2	979,832	Or	Au	1243,013
Sodium. . . .	Na	290,897	Titane	Ti	303,686
	Na^2	581,794	Tantale	Ta	1153,715
Lithium . . .	L	127,757	Vanadium . . .	V	855,840
Barium. . . .	Ba	836,880	Tunglène . . .	W	1183,200
Strontium . . .	Sr	547,285	Molybdène . . .	Mo	598,525
Calcium. . . .	Ca	256,019	Chrome. . . .	Cr	351,819
Magnésium. . .	Mg	158,353		Cr^2	703,638
Aluminium . .	Al	171,167	Tellure	Te	802,121
	Al^2	342,334	Antimoine . . .	Sb	806,452
Glucinium . . .	Be	331,479		Sb^2	1612,904
Yttrium . . .	Y	401,840	Arsenic. . . .	As	470,042
Zirconium . . .	Zr	420,238		As^2	940,084

Quelques exemples de calcul montreront très facilement l'usage de cette table. Le sulfate de potasse décompose le nitrate de baryte en formant du sulfate de baryte et du nitrate de potasse ; la table fournit le moyen de calculer combien il faut de nitrate de baryte pour décomposer une quantité déterminée, par exemple, 10 grammes de sulfate de potasse, et combien il en résulte de nitrate de potasse et de sulfate de baryte.

Sulfate de potasse =	Potasse =	489,916 potassium,
		100,000 oxigène,
	Acide sulfrique =	201,165 soufre,
		300,000 oxigène,
		1091,081,
Nitrate de baryte =	Baryte =	856,880 barium,
		100,000 oxigène,
	Acide nitrique =	177,036 azote,
		500,000 oxigène,
		1633,916,
Nitrate de potasse =	Potasse =	489,916 potassium,
		100,000 oxigène,
	Acide nitrique =	177,036 azote,
		500,000 oxigène,
		1266,956,
Sulfate de baryte =	Baryte =	856,880 barium,
		100,000 oxigène,
	Acide sulfurique, =	201,165 soufre,
		300,000 oxigène,
		1458,045,

ainsi : 1091,081 : 1633,916 : : 10 gr. : 14,97 gr.
1091,081 : 1266,652 : : 10 gr. : 12,53 gr.
1091,081 : 1458,045 : : 10 gr. : 13,36 gr.

Une dissolution contient-elle du sulfate de potasse, on la précipite avec un sel de baryte ; le sulfate de baryte obtenu fournit alors le moyen de calculer la quantité de l'acide sulfurique ou celle du sulfate de potasse. Si la

quantité de sulfate de baryte était, par exemple, de 5 grammes, la dissolution contenait 3,74 grammes de sulfate de potasse, lesquels renferment 1,72 grammes d'acide sulfurique, car

1458,045 : 1091,081 : : 5 gr. : 3,74 gr. et
1458,045 : 501,165 : : 5 gr. : 1,72 gr.

A-t-on converti un sulfure métallique en sulfate, au moyen de l'acide nitrique fumant, et précipité la dissolution de ce sel avec la solution d'un sel de baryte, on pourra calculer la quantité de soufre du sulfure métallique à l'aide de celle du sulfate obtenu; supposons que cette quantité soit de 5 grammes, on trouvera 0,69 gr. pour celle du soufre contenu dans le sulfure métallique, car

1458,045 : 201,165 : : 1 : 13,797.

Pour quelques combinaisons, qui sont fréquemment usitées dans les calculs, il est plus commode d'employer la composition sur 100 parties. C'est ainsi qu'on trouve au moyen de la table que 100 parties de sulfate de baryte contiennent 13,797 parties de soufre; pour déterminer le soufre, on n'a donc qu'à multiplier par 13,797 la quantité de sulfate de baryte obtenue et diviser le produit par 100.

THÉORIE ATOMISTIQUE.

On peut démontrer par les phénomènes que les corps se combinent en proportions définies; quant au principe de cette loi, l'on n'est pas encore parvenu jusqu'ici à l'établir comme un fait déduit de l'expérience. Dans l'état actuel de nos connaissances nous pouvons

sur ce point établir une hypothèse, comme par exemple, la théorie atomistique (θεωρία, théorie, manière de voir). Cette hypothèse doit, comme toute autre, éprouver des modifications, à mesure que les observations se multiplient. Il est possible, mais extrêmement peu vraisemblable, qu'elle doive être remplacée par une autre toute différente; cependant l'histoire de la science nous offre à peine quelque loi et certainement aucune théorie, qui ait conduit les scrutateurs de la nature à autant de découvertes que cette hypothèse. Elle a servi de guide au naturaliste non seulement dans les découvertes sur la loi des proportions définies, mais encore dans beaucoup de recherches qui ont donné les résultats les plus importans. Comme j'ai déjà rapporté précédemment la partie essentielle de cette hypothèse (p. 346, t. 1), je me bornerai ici à exposer comment on s'en sert pour expliquer la loi des proportions définies. Cette explication est très simple si l'on admet que, dans les combinaisons chimiques, les molécules (atomes), dont nous supposons que les corps sont formés, se juxtaposent de telle façon, qu'un atome se combine avec un ou deux, etc., atomes ou, en général, que les atomes s'unissent dans des rapports simples, si, dis-je, on admet ce postulat, qui se vérifie dans la supposition des atomes, par exemple, pour les sels, par la simplicité du rapport entre l'oxigène de l'acide et celui de la base. Ne pouvant voir les atomes, pour déterminer combien d'atomes des diverses substances se combinent entre eux, l'on doit partir de l'hypothèse qui nous offre l'explication la plus simple des phénomènes. Lorsque pour un composé, par exemple, l'oxide de plomb, on a admis un certain rapport, par exemple, qu'un atome

de plomb y est uni avec un atome d'oxigène, on peut facilement indiquer les rapports atomiques pour la majeure partie des composés chimiques. Car alors on prend pour base les données suivantes :

1° Les différens degrés d'oxigénation ou généralement de combinaison. Pour le manganèse, par exemple, dont les combinaisons avec l'oxigène contiennent des quantités de ce corps qui sont entr'elles comme les nombres 1, 1 $^1/_2$, 2, 3, 3 $^1/_2$, la supposition que le degré inférieur d'oxigénation résulte d'un atome de métal et d'un atome d'oxigène donne la représentation la plus simple.

2° La ressemblance entre les propriétés chimiques des corps formés d'un nombre égal d'atomes. Par exemple, tous les oxides métalliques formés d'un atome de métal et d'un atome d'oxigène sont des bases énergiques; tandis que des combinaisons d'un atome de métal avec trois atomes d'oxigène possèdent une puissante acidité.

3° L'égalité de la forme cristalline dans les composés contenant le même nombre d'atomes.

Je vais maintenant passer en revue les différens degrés d'oxigénation du manganèse et les comparer avec d'autres composés afin d'appuyer ces assertions.

Le protoxide de manganèse est une base énergique, ses combinaisons ont la même forme cristalline que celles du cuivre, du nickel, du cobalt, du zinc, du cadmium, de la chaux et de la magnésie, la chaux ressemble à son tour sous ce rapport à la baryte, à la strontiane et à l'oxide de plomb; si nous admettons que le protoxide de manganèse renferme un atome de métal et un atome d'oxigène, le même rapport devra avoir lieu pour les autres oxides mentionnés, et au moyen du rapport suivant lequel l'oxigène se trouve combiné dans

les degrés supérieurs d'oxigénation du manganèse, on pourra déterminer le nombre des atomes qui y sont contenus.

Ainsi dans les deutoxides de fer et de manganèse il y a trois atomes d'oxigène sur deux de métal. La même chose doit avoir lieu pour l'alumine qui jouit de la même forme cristalline que le deutoxide de fer.

Le peroxide de manganèse renferme par conséquent deux atomes d'oxigène sur un de métal, et il en est de même quant aux peroxides de plomb, de barium, etc.

L'acide manganique consiste en un atome de métal et trois atomes d'oxigène ; ses sels correspondent à ceux des acides sulfurique, sélénique et chromique, tant sous le rapport de la forme cristalline que sous celui de la composition, et c'est ce qui fournit le moyen de déterminer le nombre d'atomes dans les autres combinaisons du soufre, du sélénium et du chrome.

L'acide permanganique renferme sept atomes d'oxigène sur deux de métal, et ses sels ont même forme et même rapport de composition que les perchlorates; d'où l'on peut maintenant inférer le nombre d'atomes dans les composés du chlore. La comparaison de la forme cristalline aussi bien que le rapport de la composition des chlorures, bromures, iodures et fluorures neutres font voir que ces corps renferment le même nombre d'atomes.

Pour les combinaisons d'un ordre plus élevé, le nombre d'atomes résulte du rapport de la composition. Par exemple, dans les sulfates neutres dont la base contient un atome de métal et un atome d'oxigène, un atome d'oxide métallique se trouve uni à un atome d'acide sulfurique, lequel renferme trois atomes d'oxigène,

et c'est ainsi qu'on explique pourquoi l'oxigène de la base est à l'oxigène de l'acide dans le rapport de 1 à 3. Dans l'alun un atome de sulfate de potasse est combiné avec un atome de sulfate d'alumine ; or, un atome d'alumine contient trois atomes d'oxigène sur deux de métal : par conséquent il faut que l'oxigène de l'une des bases soit à celui de l'autre comme 1 : 3.

Connaissant le nombre d'atomes qui forment une combinaison, on peut facilement déterminer le poids relatif des atomes. Ce poids est indiqué dans la table précédente, à laquelle il faut ajouter la remarque que, si un oxide est décomposé par l'acide hydrochlorique, deux atomes de chlore se substituent à un atome d'oxigène.

En comparant le rapport dans lequel les volumes des corps se combinent avec le nombre d'atomes qui y sont contenus on trouve que les corps simples gazeux renferment sous le même volume un nombre égal d'atomes; il n'y a que le soufre et probablement le phosphore, l'arsenic et le mercure qui fassent exception à cette règle, le soufre contenant trois fois, le phosphore et l'arsenic deux fois, et le mercure moitié autant d'atomes. Si l'on part de cette supposition, à laquelle on est conduit nécessairement par la forme cristalline comme par le rapport des combinaisons du soufre, la combinaison chimique gazeuse de deux corps gazeux renferme autant d'atomes, ou la moitié, ou le tiers du nombre des atomes, qui, sous le même volume, se trouvent dans les corps gazeux simples.

FORMULES CHIMIQUES.

Les formules chimiques fournissent un très beau

moyen d'embrasser d'un coup d'œil le rapport dans lequel les substances se combinent entre elles. On désigne chaque corps simple par la lettre initiale de son nom latin, par exemple, le charbon (*carbo*) par *c*; lorsque la même initiale est commune à plusieurs noms, on ajoute la voyelle ou la consonne suivante, par exemple, pour le cuivre on écrit *cu*. Ces signes sont rapportés dans la table quant aux corps simples. La combinaison d'un atome avec un autre s'indique par le signe de l'addition, par exemple, $cu + o$ signifie deutoxide de cuivre; celle d'un atome avec deux ou plusieurs par le nombre correspondant placé devant la lettre, par exemple, $2\,cu + o$ veut dire protoxide de cuivre. C'est de la même manière que s'écrivent les composés d'un ordre plus élevé, par exemple, $(cu + o) + (s + 3\,o)$ indique sulfate de protoxide de cuivre. Mais les composés oxigénés se rencontrant très fréquemment, il est plus commode de substituer à $+ o$ un point placé au-dessus de la lettre; d'après cela $\dot{cu}\,\dddot{s}$ désigne du sulfate de protoxide de cuivre. Par la même raison on choisit quelquefois pour le soufre un accent aigu; par exemple, $\acute{na}\,\acute{\acute{s}}n$ $(= nas + sns^2)$ marque la combinaison du sulfure de sodium avec le sulfure d'étain dans laquelle le soufre du premier est au soufre du second comme 1 : 2. Les combinaisons de deux atomes d'une substance avec un atome d'une autre étant très nombreuses, on désigne quelquefois cette composition par un trait passé à travers le signe; $\dot{\text{Ħ}}$ $(= \dot{h}^2)$ signifie deux atomes d'hydrogène combinés avec un atome d'oxigène. Pour les sels, soit simples soit doubles, et pour les composés de soufre on doit souvent indiquer différens degrés de combinaison; alors on désigne le rapport au moyen du nombre correspondant

qu'on place à côté des points ou des accens, et à gauche * ; par exemple, $\dot{k}\,{}^{2}\dddot{s}$ marque le sulfate acide de potasse, où l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 6. La simplicité de l'aperçu qu'offre cette notation se manifeste, par exemple, dans la formule pour la composition de l'alun ; cette formule est $\dot{k}\,\dddot{s} + \dddot{al}\,{}^{2}\dddot{s} + 24\,\dot{h}^{2}$; elle indique que la combinaison est un sel double aqueux, que dans l'un et l'autre sel l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 3 : 1, que l'oxigène de la potasse est à celui de l'alumine dans le rapport de 1 : 3 et à celui de l'eau dans le rapport de 1 : 24; elle indique en outre combien d'atomes contient chaque combinaison partielle.

* Les coëfficiens sont relatifs aux termes, les exposans aux lettres et les indices aux facteurs qu'ils affectent.

(*Note du Traducteur.*)

OXACIDES ET OXIDES DES MÉTALLOÏDES.

Les corps simples dont nous n'avons pas encore fait l'histoire, qu'ils soient isolés ou en combinaison, possèdent plusieurs propriétés communes qui les distinguent si bien de ceux dont nous avons déjà traité précédemment, que, malgré l'impossibilité de trancher une ligne de démarcation, le récit gagne en clarté par la division des corps simples en deux classes, savoir : en métaux et en métalloïdes. La classe des métalloïdes comprendrait les treize corps simples décrits jusqu'ici. Quand j'aurai exposé l'histoire complète des corps simples, je ferai le parallèle des métaux et des métalloïdes.

J'ai déjà mentionné précédemment quelques combinaisons des métalloïdes ; je vais maintenant m'occuper de leurs combinaisons avec l'oxigène, lesquelles présentent tant d'analogie dans un grand nombre de leurs propriétés, qu'en les décrivant les unes à la suite des autres on peut embrasser beaucoup de phénomènes sous un point de vue général. En effet, les combinaisons des métalloïdes avec l'oxigène s'unissent presque toutes aux bases pour former des sels et sont par conséquent des acides. Il n'y a que l'oxide de carbone, le protoxide et le deutoxide d'azote, ainsi que l'oxide de phosphore, qui paraissent indifférens, c'est-à-dire, ni acides ni basiques. Voilà pourquoi on les nomme oxides.

Les acides solubles dans l'eau ont une saveur aigre et

rougissent les couleurs végétales, par exemple, celle des violettes. Quelques acides insolubles dans l'eau produisent ce changement de couleur quoique dépourvus de saveur aigre ; l'acide silicique n'a ni l'une ni l'autre propriété.

Les oxacides se divisent en deux classes :

A. Oxacides à radical simple, dans lesquels l'oxigène est uni à un corps simple ; à cette classe appartiennent, par exemple, l'acide sulfurique, composé d'oxigène et de soufre, et l'acide silicique formé de silicium et d'oxigène.

B. Oxacides à radical composé ; cette classe se soudivise d'après la composition du radical, en trois genres :

(a) Oxacides dans lesquels le radical est formé de carbone et d'hydrogène ; l'acide acétique, par exemple, y appartient.

(b) Oxacides dans lesquels le radical consiste en carbone et azote ; exemple, l'acide cyanique.

(c) Oxacides dans lesquels le radical se compose de carbone, d'hydrogène et d'azote, comme l'acide urique.

On donne aussi le nom d'acides organiques aux oxacides à radical composé, parce qu'ils se produisent soit par l'organisation des animaux ou des plantes, soit par la décomposition des combinaisons chimiques qui se rencontrent dans les plantes ou dans les animaux. Cependant dans ces derniers temps l'on a obtenu plusieurs de ces acides au moyen de substances étrangères à la nature organique, et il est permis d'espérer le même succès pour les autres ; de sorte que ce nom ne convient plus.

L'oxigène se combine dans différentes proportions

avec le radical, par exemple, avec le soufre en quatre proportions d'où résultent quatre acides différens. J'ai déjà précédemment développé au long que les quantités pondérables de l'oxigène qui s'unissent avec la même quantité du radical, sont entr'elles dans un rapport simple; pour les acides sulfureux et sulfurique ce rapport est comme 2 : 3. C'est de ce rapport que dépend en même temps, dans les sels formés par les acides, le rapport entre l'oxigène de la base et celui de l'acide, lequel dans les sulfates est comme 1 : 3, dans les sulfites comme 1 : 2. Je ferai voir de quelle manière on a trouvé ce rapport pour les différens acides, en traitant de chaque acide en particulier; quant aux résultats généraux qu'on peut en déduire, je les ai exposés dans la théorie des proportions définies (p. 9). La quantité pondérable d'une base, qui se combine avec une quantité déterminée d'un acide, par exemple, avec 100 parties pondérables, diffère en vertu du rapport indiqué, suivant qu'elle renferme plus ou moins d'oxigène. Ainsi, pour exprimer en général la quantité de chaque base qu'un acide peut saturer, on rapporte la quantité pondérable d'oxigène contenue dans celle des différentes bases qui neutralisent 100 parties de l'acide ; cette quantité pondérable d'oxigène se nomme la capacité de saturation de l'acide. La capacité de saturation de l'acide sulfurique, par exemple, est de 19,96, c'est-à-dire, que 100 parties d'acide sulfurique se combinent avec une telle quantité pondérable de base que l'oxigène de celle-ci s'élève à 19,96.

L'eau se comporte avec les acides énergiques comme une base et suit sous ce rapport les lois dont il vient d'être question, de sorte que dans l'acide sulfurique

concentré ordinaire l'oxigène de l'eau est à celui de l'acide comme 1 : 3. Quelques combinaisons d'acides avec l'eau cristallisent, d'autres se distinguent comme combinaisons particulières par leur point d'ébullition et leur pesanteur spécifique; dans quelques unes l'eau forme un principe constituant tellement essentiel, qu'en essayant de la séparer on décompose l'acide lui-même. La présence de l'eau ne pouvant être évitée dans la préparation de la plupart des acides, on les obtient ordinairement combinés avec ce corps. La combinaison chimique de l'eau avec un acide se nomme hydrate; une telle combinaison dissoute dans une plus grande quantité d'eau se nomme acide aqueux, dilué ou étendu. L'eau étant une base très faible et pouvant par conséquent être expulsée facilement ne diminue pas d'une manière notable l'affinité des acides pour les bases puissantes.

A. OXACIDES A RADICAL SIMPLE.

1. *Azote et oxigène.*

1. Acide nitrique	= 1 mes.	de gaz azote	+ 2 1/2 m.	de gaz oxigène.
2. Acide nitreux	= 1	»	+ 1 1/2	»
3. Deutoxi. d'az. (2 m.)	= 1	»	+ 1	»
4. Protoxi. d'az. (2 m.)	= 1	»	+ 1/2	»

1. *Acide nitrique.*

L'acide nitrique se trouve combiné avec l'oxide de potassium dans le salpêtre dont je rapporterai la préparation dans le chapitre des sels; c'est en décomposant le salpêtre qu'on se procure l'acide nitrique et c'est en

décomposant l'acide nitrique qu'on prépare les autres combinaisons de l'azote avec l'oxigène. Pour séparer l'acide nitrique de la potasse il faut ajouter un acide plus fort, savoir de l'acide sulfurique, et distiller l'acide nitrique. Cet acide ne paraît pas pouvoir exister sans eau, au moins ne l'a-t-on pas encore obtenu jusqu'ici à l'état anhydre; cependant on peut l'amener à un degré de concentration tel qu'il ne renferme que 14 pour cent d'eau, sa pesanteur spécifique est alors de 1,522 et son point d'ébullition à 86°. Si l'on ajoute un peu d'eau à cet acide nitrique concentré, par exemple, 20 parties d'eau à 100 parties d'acide, il passe à la distillation du mélange un acide plus concentré que celui qui est dans la cornue, et à mesure que le contenu en eau de la portion renfermée dans la cornue s'accroît, le point d'ébullition s'élève insensiblement jusqu'à 123° ; alors il passe un acide de la même force que celui de la cornue. Cet acide a une pesanteur spécifique de 1,42, il entre en ébullition à 123°, et contient 40 pour cent d'eau. Si l'on ajoute assez d'eau à l'acide nitrique concentré pour que son contenu en eau dépasse 40 pour cent, le point d'ébullition est d'autant plus bas qu'on ajoute plus d'eau. Dans la distillation de ce mélange il passe d'abord un acide très dilué; celui de la cornue se concentre peu à peu, jusqu'à ce qu'il contienne 40 pour cent d'eau et que son point d'ébullition soit à 123°. Lorsqu'on continue la distillation le point d'ébullition ne change plus et la liqueur de la cornue comme celle qui se dégage sont de la même force. Il résulte de ces expériences, que l'acide nitrique se combine en deux rapports déterminés avec l'eau; dans l'un l'oxigène de l'eau est à celui de l'acide nitrique comme 1 : 5 et dans l'autre comme 1 : 1.

Le premier hydrate de l'acide nitritique (d'une pesanteur spécifique de 1,522) se congèle au-dessous de —40°. Exposé à la lumière du soleil, il ne tarde pas à se colorer en jaune; car il s'y décompose en oxigène qui se dégage, et en acide nitreux qui se combine avec une partie de l'acide nitrique. Conduit à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge-blanc, il se décompose en azote et oxigène; dans un tube de porcelaine faiblement incandescent, il se décompose au contraire en oxigène et en acide nitreux. Doué d'une grande affinité pour l'eau, il s'y combine avec développement de beaucoup de chaleur, et fume pour cette raison en s'évaporant à l'air libre. Le second hydrate (d'une densité de 1,42), plus stable que le premier, n'est point décomposé par la lumière du soleil. Lorsqu'on distille un mélange du second hydrate avec de l'acide sulfurique concentré, le premier hydrate de l'acide nitrique se dégage, l'acide sulfurique se combinant avec le reste de l'eau pour laquelle il a plus d'affinité que le premier hydrate de l'acide nitrique. La quantité d'acide sulfurique qu'on ajoute à l'acide nitrique ne doit cependant pas dépasser une certaine limite; si l'on prend cinq parties d'acide sulfurique pour une d'acide nitrique, celui-ci perd aussi la dernière portion d'eau et se décompose en acide nitreux et oxigène.

L'acide nitrique a une très grande affinité pour les bases, et ne le cède, sous ce rapport, que peu à l'acide sulfurique; ses combinaisons sont d'une telle importance qu'à propos d'un grand nombre de bases, j'aurai à décrire en particulier les propriétés et la préparation des nitrates correspondans.

Dans tous ses degrés d'oxidation l'azote n'a qu'une

faible affinité pour l'oxigène, de sorte que l'acide nitrique est décomposé par un grand nombre de substances; par le charbon et le soufre à l'ébullition, par le cuivre, l'argent, le mercure et le plomb, même à la température ordinaire. La braise projetée dans l'acide nitrique fumant brûle avec violence. Si dans une petite cruche contenant une demi-once d'huile de térébenthine l'on verse ensemble un quart d'once d'acide sulfurique et une demi-once d'acide nitrique, il se produit une vive effervescence, et il se développe une fumée épaisse qui s'enflamme et donne une masse de feu très agréable à l'œil. On verse le mélange au moyen de petits vaisseaux attachés à de longs bâtons pour se garantir contre les acides qui sont projetés dans tous les sens.

Un très grand nombre de nitrates, par exemple, ceux des deutoxides de cuivre et de fer sont insolubles dans le premier hydrate; voilà pourquoi ces métaux ne décomposent pas l'acide nitrique concentré; pour peu cependant qu'on ajoute de l'eau, afin de former le second hydrate, on voit la décomposition s'opérer à l'instant. L'acide nitrique cède de l'oxigène aux substances organiques et les convertit en acide carbonique et en eau, ou en acides oxalique, malique et carbonique suivant qu'il est concentré ou étendu. La plupart des substances animales sont colorées en jaune par l'acide nitrique, aussi se sert-on de cet acide pour imprimer en jaune les étoffes de laine. L'acide nitrique n'abandonne la totalité de son oxigène que dans quelques cas rares et seulement aux substances douées d'une grande affinité pour l'oxigène, par exemple, au fer ou au zinc échauffés. La plupart des substances, par exemple, le cuivre, le mercure, lui en enlèvent les $_2/_5$, de sorte

qu'il se forme du deutoxide d'azote, qui se dégage sous forme de gaz; seulement l'acide nitrique dilué se décompose au moyen du fer et du zinc de manière à céder les 4/5 de son oxigène et à former du protoxide d'azote.

L'extraction de l'acide nitrique du salpêtre au moyen de l'acide sulfurique repose sur une plus grande affinité de la potasse pour l'acide sulfurique. Avec quelques bases, par exemple, la chaux, la baryte et la magnésie, l'acide sulfurique ne se combine qu'en une proportion; avec la potasse et la soude au contraire, il s'unit en plusieurs proportions. Le sulfate neutre de potasse ainsi que le sulfate acide, dans lequel la potasse se trouve combinée avec une quantité d'acide sulfurique double de celle qui constitue le sel neutre, sont intéressans pour la préparation de l'acide nitrique. Dans le sel neutre l'oxigène de la potasse est à celui de l'acide sulfurique comme 1 : 3, et dans le sel acide comme 1 : 6. Le premier ne contient point d'eau, le second en contient au contraire une quantité telle, que l'oxigène de l'eau est à celui de la potasse comme 1 : 1; il ne la perd pas encore à une température de 200°. Lorsqu'au salpêtre, dans lequel l'oxigène de la potasse est à celui de l'acide nitrique comme 1 : 5, on ajoute la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour que le sel acide se forme, l'acide nitrique éliminé intégralement obtient la moitié de l'eau renfermée dans l'acide sulfurique, lequel en contient 18,5 pour cent, ou bien une quantité telle que l'oxigène de l'eau est à celui de l'acide comme 1 : 3. L'oxigène de l'eau cédée à l'acide nitrique est donc à l'oxigène de cet acide comme 1 : 5; de sorte que le premier hydrate se produit, et qu'il suffit de la simple dis-

tillation pour le séparer du sulfate acide de potasse. Comme l'acide nitrique tient du sulfate acide de potasse en dissolution, il faut employer une température de 130 à 132° pour gagner par la distillation tout l'acide qui à lui seul bout à 86°. Le rapport entre l'acide sulfurique et le salpêtre que je viens de rapporter est le plus convenable pour la préparation de l'acide nitrique dans les pharmacies et dans les laboratoires de chimie; en l'employant, on économise le temps et le combustible et le travail est plus commode qu'avec une moindre quantité d'acide sulfurique. D'après ce rapport on doit prendre 97 parties en poids d'acide sulfurique sur 100 de salpêtre pour obtenir 62,29 d'acide nitrique concentré.

					dont l'oxi.
100 de salp.	46,61 pot. dont l'oxi.	7,9	134.611 sulf. ac. de pot.	79 acid. sulf.	47,3
	53,39 ac. nitr.	« 39,5		46,61 pot.	7,9
				8,9 eau.	7,9
96,8 ac. sulf	79,1 acide sulf.	« 47,3	62,29 acid. nit. concentré.	53.39 aci. nit.	39,5
	17,7 eau.	« 15,75		8,9 eau.	7,9

Si l'on ajoute seulement assez d'acide sulfurique au salpêtre pour qu'il se forme du sulfate de potasse neutre, l'opération devient beaucoup plus compliquée; car au moyen de la distillation on peut extraire l'eau d'une dissolution de sulfate acide de potasse et de salpêtre, et élever la température du mélange jusqu'à 200° sans que de l'acide nitrique soit expulsé. Le salpêtre n'est décomposé qu'au-delà de ce terme, environ vers la température à laquelle le sulfate acide de potasse se décompose. Par la caléfaction il se dégage d'abord un acide nitrique dont le contenu en eau est plus considérable que celui de l'acide nitrique ordinaire; mais ce contenu va en diminuant de sorte que la dernière quantité d'acide nitrique est moins diluée. Par conséquent au moment où du sulfate acide de potasse et du salpê-

tre commencent à réagir l'un sur l'autre, l'acide nitrique acquiert à la vérité encore assez d'eau pour produire le premier hydrate, mais la température élevée le décompose déjà partiellement en acide nitreux et en gaz oxigène et il se forme un acide aqueux plus stable que le premier hydrate. Vers la fin de l'opération, quand la température est au rouge, et que l'acide nitrique ne peut plus prendre assez d'eau à l'acide sulfurique pour donner le premier hydrate, il est presque entièrement décomposé. L'acide nitreux se combine avec une portion d'acide nitrique et forme de l'acide nitroso-nitrique dont je traiterai incessamment plus au long et qui se dissout dans l'acide nitrique distillé. Quant à l'oxigène, une partie de ce gaz s'échappe et l'autre se combine dans le récipient avec l'acide nitreux pour reproduire de l'acide nitrique.

Il suit de ces expériences que, si l'on ajoute au salpêtre seulement ce qu'il faut d'acide sulfurique pour former du sulfate neutre de potasse, le mélange renferme du sulfate acide de potasse, le premier hydrate de l'acide nitrique et la moitié du salpêtre non décomposé. Lorsqu'on distille ce mélange, la moitié de l'acide nitrique passe sous forme de premier hydrate, à une température d'environ 132°; après quoi du sulfate acide de potasse et du salpêtre réagissent l'un sur l'autre. Veut-on observer exactement ces phénomènes, on emploie pour la distillation de l'acide nitrique un appareil semblable à celui que j'ai décrit pour la préparation de l'oxigène au moyen du deutoxide de mercure, (*fig.* 1, t. 1) à cette seule différence près qu'il faut échauffer la cornue très lentement dans un bain de sable; aussitôt que des vapeurs rouges commencent à se produire, quand la moi-

tié de l'acide nitrique est passée, on voit s'élever dans le cylindre des bulles de gaz oxigène dont le développement va en augmentant jusqu'à la fin de l'opération.

Pour préparer l'acide nitrique dans les pharmacies et dans les laboratoires de chimie on se sert d'une grande cornue remplie jusqu'à moitié environ d'un mélange de 30 livres de salpêtre et 29 livres d'acide sulfurique. On place la cornue dans un bain de sable pratiqué dans un fourneau portatif ou dans un fourneau en maçonnerie. Le bain de sable doit pouvoir s'enlever du fourneau, et offrir à cet effet à sa partie supérieure une paire de crochets dans lesquels on puisse engager les extrémités recourbées d'une grande pince à creuset. Car, en cas d'accident, on doit pouvoir de suite retirer la cornue de dessus le feu et l'éloigner du laboratoire. A la cornue s'adapte un récipient (*fig.* 1) que l'on choisit parmi les plus grands, mais dont le col doit être très court, pour que celui de la cornue puisse s'y engager profondément et que chaque goutte chaude qui se distille tombe dans le liquide déjà recueilli. On entoure le récipient d'un filet de pêcheur qu'on attache au col pour qu'il s'applique exactement. Au moyen d'un réservoir semblable à celui que j'ai décrit (p. 67, t. 1), mais construit sur une échelle plus grande, on laisse tomber sur ce filet de l'eau dont on règle le courant avec le robinet. L'emploi de ce filet dont toutes les mailles s'emplissent d'eau offre le grand avantage que de l'eau fraîche et froide peut circuler sans cesse et lentement sur toute la surface du récipient.

Dans les fabriques de produits chimiques la distillation de l'acide nitrique se fait au moyen de fourneaux de galère. Un fourneau de galère se compose de deux

fourneaux placés l'un à côté de l'autre, séparés seulement par une cloison mince et aboutissant à une cheminée commune; chaque fourneau échauffe plusieurs bains de sable, ordinairement 5. Le foyer forme un canal voûté de deux pieds de hauteur; vers la partie postérieure cette hauteur est un peu moindre. Sur la grille se place le combustible qu'on peut pousser plus ou moins en arrière afin d'échauffer uniformément les cinq cornues; on peut en outre régler le tirage au moyen de registre *a* (*fig.* 2). La voûte du foyer présente cinq ouvertures sur les bords supérieurs desquelles se trouvent fixés des anneaux en fer (châsses) à l'effet de pouvoir placer ou retirer les bains de sable, suivant que la marche de l'opération l'exige. Dans les fabriques, il y aurait trop d'embarras à maintenir les récipiens à une basse température au moyen d'une disposition particulière; voilà pourquoi on choisit des récipiens assez grands pour que l'air puisse opérer la réfrigération.

Avant d'employer le salpêtre il faut le purifier, comme je l'indiquerai dans l'histoire même de ce sel. A la vérité il ne renferme pas d'eau de cristallisation, mais il renferme incluse mécaniquement une quantité d'eau qui peut s'élever à 2 pour cent; ordinairement il s'y trouve aussi un peu de sel marin. On emploie l'acide sulfurique tel qu'on le rencontre dans le commerce; il contient également un peu plus d'une proportion d'eau, c'est-à-dire un peu plus de 18,5 pour cent, et en outre quelques autres principes étrangers, de sorte qu'en employant 29 livres d'acide sulfurique sur 30 de salpêtre, on obtient du sulfate acide de potasse et le premier hydrate de l'acide nitrique avec un léger excès d'eau. Le

mieux est de chercher à obtenir un acide d'une densité de 1,4, et de verser dans le récipient l'eau nécessaire à cet effet; l'on doit alors employer 12 livres d'eau sur 30 livres de salpêtre. L'acide nitrique ainsi obtenu est clair, incolore et parfaitement pur.

On commence par introduire le salpêtre dans la cornue, ensuite on y verse l'acide sulfurique au moyen d'un long entonnoir pour qu'il n'en puisse rester aucune trace adhérente au col. Quand le mélange commence à s'échauffer, on se sert d'abord d'un récipient vide; car il se forme des vapeurs rouges, soit que le salpêtre se trouve souillé de poussière ou d'autres impuretés de nature organique capables de décomposer un peu d'acide nitrique; soit que le sel marin du salpêtre développe en se décomposant de l'acide hydrochlorique qui, en réagissant sur l'acide nitrique, produit de l'eau, du chlore et du deutoxide d'azote, lequel s'empare de l'oxigène athmosphérique dans le récipient et dans la cornue; soit enfin, et c'est là la cause principale de ces vapeurs rouges (p. 34), qu'une petite quantité d'acide nitrique se décompose par la grande masse de l'acide sulfurique qu'on a ajouté et qui n'arrive pas aussitôt en contact avec la totalité du salpêtre. Aussitôt que les vapeurs rouges ont disparu complètement, on enlève le récipient, pour mettre en sa place celui qui contient l'eau. La masse se boursouffle dans la cornue au commencement, quand s'opèrent les décompositions qui viennent d'être indiquées; l'on doit donc bien conduire le feu pour qu'elle ne déborde pas. Elle se raffaisse ensuite et forme une masse pulpacée laquelle ne se fond cependant jamais en un liquide parfait. On peut regarder l'opération comme terminée, quand vers la fin les vapeurs

rouges reparaissent ; en effet, l'on ne gagne plus que peu d'acide nitrique en prolongeant l'opération jusqu'à ce que le sulfate acide de potasse soit fondu. La cause de la production de ces vapeurs rouges réside probablement en ce que certains points de la cornue atteignent une température assez élevée pour décomposer un peu d'acide nitrique.

En France on emploie un cylindre de fer pour la préparation de l'acide nitrique. Le massif d'un fourneau se compose de plusieurs fourneaux partiels accolés les uns aux autres, et au-dessus de chaque grille on scelle dans la maçonnerie deux cylindres A (*fig.* 3), de manière que la flamme puisse jouer tout autour de leur surface. On remplit le cylindre de salpêtre, on le ferme avec un couvercle qu'on y applique hermétiquement, ou, ce qui vaut encore mieux, comme pour les cornues dans la fabrication du gaz de la houille, avec un couvercle qu'on serre au moyen d'une vis, et l'on achève de clore parfaitement la jonction avec du lut. Par une ouverture qu'on rebouche après, on verse la quantité d'acide sulfurique nécessaire. Le couvercle du cylindre est également pourvu d'une ouverture où se trouve luté un tube de verre dont l'autre extrémité s'engage dans une bonbonne en verre à deux tubulures. Dans l'une de ces tubulures on lute le tube de verre dont il vient d'être question, et de l'autre part un tube, également luté, qui communique avec une bonbonne semblable, où se condense l'acide échappé à la première bonbonne. Devant le fourneau se trouve une longue caisse quadrangulaire remplie d'eau et dans laquelle on place les bonbonnes. Par l'une des extrémités de cette caisse

l'eau devenue chaude s'écoule, tandis que par l'autre il entre de l'eau froide.

Le commerce nous offre actuellement à si bon compte le nitrate de soude, sur l'état naturel duquel je reviendrai en traitant des sels, que son prix ne s'élève qu'aux 2/3 de celui du salpêtre; le nitrate de soude contenant en outre 63,35 pour un d'acide nitrique, et le salpêtre seulement 53,4 pour cent, la préparation de l'acide nitrique au moyen du nitrate de soude présente à cette heure en général plus d'avantage que celle au moyen du salpêtre. La théorie de cette préparation est absolument la même, que l'on se serve du nitrate de soude ou du salpêtre; si l'on n'ajoute au nitrate de soude que ce qu'il faut d'acide sulfurique pour produire le sulfate de soude neutre, c'est-à-dire 613,645 parties d'acide sulfurique à 1067,933 parties de nitrate de soude ou 57,5 parties a 100 parties, il n'est pas nécessaire, afin de décomposer le sel autant que possible, d'employer une chaleur aussi forte que pour le salpêtre.

L'acide nitrique contient fréquemment de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique ; celui-là donne avec le nitrate de baryte et celui-ci avec le nitrate d'argent un précipité insoluble. Veut-on dépurer complètement un tel acide, il faut, après avoir ajouté une quantité suffisante de l'un et de l'autre sel pour qu'il n'en résulte plus de précipitation, laisser les précipités se déposer, en décanter l'acide et le redistiller. L'oxide de plomb ajouté à l'acide impur donne pareillement du sulfate et du chlorure de plomb. L'acide s'obtient aussi pur en le distillant après l'avoir séparé par la décantation du précipité formé, car ni le sulfate ni le chlorure de plomb qui restent en dissolution dans l'acide ne se

volatilisent avec l'acide ni n'éprouvent par là quelque changement.

II. ACIDE NITREUX.

Lorsqu'au moyen de deux gazomètres on fait arriver respectivement quatre volumes de deutoxide d'azote et un volume d'oxigène dans un tube long et étroit dont l'autre extrémité entre dans un petit flacon et qu'on refroidit le tube et le flacon à — 20° avec de la neige et du chlorure de calcium, on obtient un liquide qui est tellement volatil qu'on ne peut le conserver qu'en vaisseaux scellés à la lampe, et qui est vert à la température ordinaire et incolore à — 20°. Mis en contact avec l'eau, ce liquide, qui est de l'acide nitreux, se décompose instantanément en acide nitrique et en deutoxide d'azote. Je ferai voir tout à l'heure que dans ce phénomène, sur trois parties d'acide nitreux, deux passent à l'état de deutoxide d'azote en cédant de l'oxigène à la troisième partie, qui se transforme par là en acide nitrique. C'est pour cette raison qu'on ne peut ni extraire sans décomposition l'acide nitreux de ses nombreuses combinaisons cristallisées, ni combiner directement cet acide avec des bases.

Les nitrites s'obtiennent en calcinant du nitrate de soude dans un creuset de Hesse, ce qui en dégage du gaz oxigène pur, et continuant cette opération jusqu'à ce qu'une petite quantité de la masse en fusion étant dissoute dans l'eau ne précipite plus en blanc, mais en brunâtre, une dissolution de nitrate d'argent. Le précipité blanc est du nitrite d'argent; la couleur brunâtre provient d'un peu d'oxide d'argent, qui se précipite

lorsqu'un peu de soude libre s'est formée par la décomposition du nitrite. On fait dissoudre dans l'eau la masse fondue, qui consiste en nitrate et nitrite de soude et en un peu de soude, et l'on verse cette dissolution dans du nitrate d'argent dissous; le précipité formé contient du nitrite d'argent, qui ne se dissout que dans 120 parties d'eau froide, et un peu d'oxide d'argent. On traite le précipité filtré par l'eau bouillante, on sépare par la filtration l'oxide d'argent insoluble, et on laisse le nitrite d'argent se cristalliser de la dissolution. Si l'on délaie ce sel dans une dissolution de chlorure, par exemple, de potassium, de sodium, de barium, de plomb, il se forme du chlorure d'argent, l'oxigène de l'oxide d'argent se porte sur les métaux et l'acide nitreux se combine avec les oxides produits. Les nitrites de soude, de baryte et de strontiane s'obtiennent facilement en beaux cristaux inaltérables à l'air. Les nitrites de potasse, de protoxide de manganèse, de magnésie et de chaux, sont très solubles dans l'eau et se résolvent en liquides à l'air. Le nitrite de potasse forme des sels doubles avec la plupart des nitrites. Le nitrite de plomb s'obtient aussi en faisant digérer du nitrate de plomb avec du plomb métallique; l'acide nitrique abandonne de l'oxigène au plomb et il en résulte un nitrite de plomb avec excès de base. Les nitrites terreux et alcalins bleuissent les couleurs végétales rouges. Lorsqu'on ajoute un acide, par exemple, de l'acide sulfurique ou acétique, aux dissolutions des nitrites, l'acide nitreux se sépare et se décompose, ainsi que je l'ai expliqué à propos de l'acide nitreux liquide, en deutoxide d'azote qui se dégage, et en acide nitrique, qui reste en dissolution; l'acide carbonique ne fait pas éprouver de décomposition aux ni-

trites. Ce qui intéresse le plus dans les nitrites, c'est l'acide ; voilà pourquoi j'ai rapporté dès à présent ce qu'il y a de plus important à dire sur leur compte, pour ne plus y revenir plus loin quand je traiterai de chaque base en particulier.

L'acide nitreux n'étant qu'un acide faible, se comporte à l'instar de l'eau comme une base faible avec les acides plus puissans ; il se combine, par exemple, avec les acides nitrique et sulfurique. On obtient la combinaison de l'acide nitreux avec l'acide nitrique, toutes les fois que l'acide nitrique, en se séparant de ses combinaisons, se trouve élevé à une température rouge, ou que cet acide ne peut obtenir la quantité d'eau nécessaire à son existence. L'acide nitroso-nitrique se forme ainsi en grande quantité vers la fin de la distillation de l'acide nitrique, quand on a seulement ajouté au salpêtre assez d'acide sulfurique, pour produire du sulfate de potasse neutre. Dans la seconde moitié de l'opération, la cornue et le récipient se remplissent de vapeurs rouges, de l'oxigène se dégage, et l'acide nitroso-nitrique se dissout complètement dans l'acide nitrique déjà recueilli. La liqueur rouge qu'on obtient ainsi est connue sous le nom d'acide nitrique fumant. Elle résulte de la dissolution de l'acide nitroso-nitrique dans le premier hydrate de l'acide nitrique. Si l'on ajoute de l'eau à l'acide nitroso-nitrique, celui-ci se décompose en deutoxide d'azote qui se dégage, et en acide nitrique qui se combine avec l'eau ; la liqueur change différentes fois de couleur dans ce phénomène, elle passe du rouge au jaune, au vert et au bleu, à mesure qu'on ajoute plus d'eau, et finit par être tout-à-fait incolore. La décomposition de l'acide nitroso-nitrique en acide nitrique et en

deutoxide d'azote opérée par l'eau ne se fait qu'en vertu de l'affinité de celle-ci pour l'acide nitrique ; dans l'acide nitrique fumant, où elle se trouve déjà combinée chimiquement à l'état d'hydrate, l'eau ne peut plus agir sur l'acide nitroso-nitrique dissous. Lorsqu'on distille avec beaucoup de précaution de l'acide nitrique fumant dans une cornue dont le col *a* (*fig*, 4) se trouve adapté hermétiquement à un long tube *b*, engagé par sa pointe *d* dans un flacon, et qu'on entoure le tube et le flacon d'un mélange réfrigérant, il se condense deux liquides qui diffèrent par leur pesanteur spécifique et qui se comportent l'un avec l'autre comme l'huile et l'eau, quand on les agite ensemble. Le liquide le plus léger est de l'acide nitroso-nitrique, tenant en dissolution une petite quantité du premier hydrate dont on le sépare au moyen d'une distillation ménagée ; l'autre liquide est une dissolution concentrée de l'acide nitroso-nitrique dans le premier hydrate de l'acide nitrique, lequel n'en peut dissoudre plus qu'environ la moitié de son poids. On obtient aussi l'acide nitroso-nitrique, même très pur, en prenant du nitrate de plomb dépouillé d'avance par la caléfaction de toute l'eau incluse mécaniquement, décomposant ce sel dans une cornue à une haute température et faisant refroidir, comme je viens de l'indiquer, l'acide nitroso-nitrique qui se développe.

L'acide nitroso-nitrique est un liquide orangé d'une densité de 1,42. Il entre en ébullition à 28°; sa vapeur se distingue par une couleur rouge intense. Sa densité ayant été évaluée à 1,72, 1 mesure de cette vapeur contient $^1/_2$ mesure de gaz azote et 1 mesure de gaz oxigène.

L'acide nitreux ne s'unit pas seulement avec l'acide nitrique, mais il forme encore, et d'une manière tout-

à-fait semblable, un composé particulier avec l'acide sulfurique; ce qui prouve suffisamment que l'acide nitroso-nitrique est une combinaison de deux acides, et non, comme on l'a adopté dans quelques ouvrages élémentaires, un degré particulier d'oxigénation de l'azote auquel on a donné le nom d'acide nitreux; la qualification d'acide est d'autant moins fondée, qu'on ne connaît absolument aucune combinaison d'une base avec cette substance. En traitant du chrome, je rapporterai un cas tout-à-fait semblable d'une combinaison de deux acides; en effet, les acides sulfurique et chromique forment ensemble une combinaison qui donne de très beaux cristaux et qui est assez stable pour ne pas s'altérer à l'air.

III. GAZ DEUTOXIDE D'AZOTE.

Ainsi que je l'ai déjà dit, le deutoxide d'azote s'obtient lors de l'oxidation d'un grand nombre de substances combustibles par l'acide nitrique; le meilleur moyen de le préparer consiste dans l'emploi de différens métaux. Un métal susceptible de former une base sulfiable avec l'oxigène s'oxide-t-il aux dépens de l'acide nitrique, il arrive ordinairement que sur quatre parties de cet acide une se décompose, tandis que les trois autres parties s'unissent à la base produite pour donner un nitrate neutre dans lequel l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 5 : 1. Le cuivre ou le mercure fournissent le deutoxide d'azote le plus pur; l'appareil le plus convenable pour le préparer est celui que j'ai déjà décrit à propos de la préparation du gaz hydrogène (p. 15, t. 1), sauf qu'on prend un flacon un peu moindre. Le cuivre dé-

compose l'acide nitrique sans le concours de la chaleur. On peut recueillir sur l'eau le gaz deutoxide d'azote attendu qu'elle n'en absorbe que $\frac{1}{20}$ ou $\frac{1}{18}$ de son volume. Le gaz est incolore, il ne rougit pas les couleurs bleues végétales, il colore en jaune les substances animales à l'instar de l'acide nitrique ; son action est délétère.

Mis en contact avec l'air atmosphérique ou avec le gaz oxigène il forme des vapeurs rouges en se combinant avec le gaz oxigène pour produire, suivant la quantité de ce gaz, de l'acide nitreux, de l'acide nitroso-nitrique ou de l'acide nitrique.

Le phosphore qu'on introduit sur une cuiller dans une cloche contenant du deutoxide d'azote et qu'on touche ensuite avec un fil métallique échauffé fond sans s'allumer. Lorsqu'on retire le fil de la cloche le phosphore fondu qui reste ordinairement adhérent à son extrémité s'enflamme à l'air; introduit-on au contraire du phosphore allumé dans le gaz, la combustion s'opère d'une manière tout aussi belle que dans le gaz oxigène. Ainsi le phosphore exige une température plus élevée pour dépouiller d'oxigène la combinaison chimique de ce gaz avec l'azote que pour se combiner avec l'oxigène atmosphérique non retenu par des liens chimiques; le soufre allumé s'éteint par la même raison dans ce gaz. Un charbon ardent y brûle comme dans le gaz oxigène. Lorsqu'après l'avoir mêlé avec du gaz hydrogène ou avec la vapeur du sulfure de carbone on allume le mélange, la combustion se fait avec une flamme qui est surtout grande, belle et lumineuse avec la vapeur du sulfure de carbone. Pour faire cette expérience on n'a qu'à verser un peu de sulfure de carbone dans un cylindre rempli de gaz deutoxide d'azote et l'y laisser s'é-

vaporer. Lorsqu'on introduit de l'éponge de platine récemment calcinée dans un mélange de gaz deutoxide d'azote et de gaz hydrogène, celui-ci se combine avec l'oxigène pour former de l'eau et avec l'azote pour former de l'ammoniaque.

100 parties du deuxième hydrate de l'acide nitrique condensent 90 parties en poids de deutoxide d'azote; dans ce phénomène une portion de l'acide nitrique donne, en se décomposant, de l'acide nitreux qui s'unit avec l'acide nitrique pour produire de l'acide nitrique fumant ordinaire.

Le sulfate de protoxide de fer et le proto-chlorure de fer absorbent abondamment le deutoxide d'azote; par ce moyen les liqueurs prennent une couleur noire et finissent par perdre entièrement leur transparence. Le même phénomène s'opère lorsqu'on traite l'une et l'autre combinaisons par l'acide nitrique; en effet, il se forme du deutoxide de fer et du deutoxide d'azote qui communique à la dissolution une couleur noire laquelle ne s'évanouit que quand l'oxidation est achevée et que le gaz est expulsé par l'ébullition.

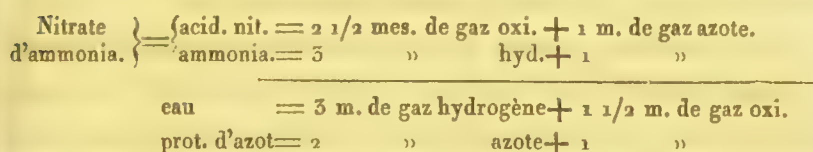
On ne sait pas encore d'une manière positive s'il existe des combinaisons du deutoxide d'azote avec des bases; il ne se combine pas non plus avec les acides. On peut le laisser séjourner pendant des mois entiers avec des acides, par exemple, avec l'acide sulfurique, sans qu'il s'y combine; le contact prolongé avec une dissolution de potasse caustique le transforme en protoxide d'azote et en acide nitreux qui s'unit à la potasse.

IV. GAZ PROTOXIDE D'AZOTE.

Le protoxide d'azote s'obtient lorsqu'on fait réagir

quelques métaux, par exemple, le zinc, sur l'acide nitrique dilué, ou lorsqu'on soustrait au deutoxide d'azote la moitié de son oxigène avec de la limaille humide de zinc ou de fer ou avec des sulfites. Mais ces méthodes ne sont ni commodes ni susceptibles de donner facilement la combinaison à l'état de pureté; le meilleur moyen de la préparer consiste dans la décomposition du nitrate d'ammoniaque. On échauffe ce sel dans le même appareil dont on se sert pour la décomposition du deutoxide de mercure (p. 3, t. 1); comme il se décompose déjà entre 200 et 300°, la caléfaction doit se faire graduellement. De l'eau se rassemble dans le récipient, et l'on recueille le gaz dans des cloches. Veut-on préparer beaucoup de protoxide d'azote, on emploie une grande cornue qu'on échauffe au bain de sable, et on recueille le protoxide dans un gazomètre.

Le nitrate d'ammoniaque cristallisé consiste en acide nitrique, en ammoniaque et en eau; l'hydrogène de l'ammoniaque se combine par la caléfaction avec une partie de l'oxigène de l'acide nitrique, et il reste précisément assez d'oxigène pour convertir l'azote de l'acide nitrique et celui de l'amoniaque en protoxide d'azote.


Nitrate d'ammonia. = { acid. nit. = 2 1/2 mes. de gaz oxi. + 1 m. de gaz azote.
ammonia. = 3 » hyd. + 1 »

eau = 3 m. de gaz hydrogène + 1 1/2 m. de gaz oxi.
prot. d'azot = 2 » azote + 1 »

Sous la pression et à la température ordinaires le protoxide d'azote est gazeux. En décomposant le nitrate d'ammoniaque de la même manière que le cyanure de mercure (p. 89, t. 1) dans un tube fermé on obtient dans l'extrémité refroidie deux couches dont l'une est de

l'eau et dont l'autre est le protoxide d'azote liquide. Dans cet état il est incolore et très fluide. Mêlé avec de l'air atmosphérique ou avec de l'oxigène, le protoxide d'azote ne s'oxide pas davantage et ne forme pas des vapeurs rouges; il est incolore, d'une odeur agréable et d'une saveur douce; quand on le respire il produit une ivresse immédiate et passagère. Pour faire cette expérience on remplit de ce gaz une vessie de baudruche, d'une capacité d'environ 3 à 4 litres et pourvue d'une embouchure, après en avoir exprimé l'air et avoir adapté l'embouchure, au moyen d'un tube de caoutchouc, à un gazomètre plein du gaz dont il s'agit. On expire d'abord autant que possible l'air contenu dans les poumons, on saisit ensuite l'embouchure avec les lèvres et l'on inspire le gaz; les poumons l'absorbent sans qu'il soit besoin de l'expirer. La respiration de ce gaz, répétée trop souvent et trop promptement, a des suites dangereuses; par exemple, les animaux y meurent, lorsqu'on les y laisse long-temps, par suite d'une ivresse trop soutenue, ou lorsque le gaz contient des principes étrangers, par exemple, du chlore, lequel cas se présente au moyen du nitrate d'ammoniaque mêlé avec un peu d'hydrochlorate d'ammoniaque.

Un charbon ardent brûle dans le protoxide d'azote comme dans le gaz oxigène et le phosphore se comporte avec ce gaz comme avec le deutoxide d'azote. Le soufre qui brûle faiblement s'éteint lorsqu'on le plonge dans ce gaz; celui qui brûle avec une flamme forte s'y consume au contraire comme dans le gaz oxigène.

Composition des combinaisons de l'azote avec l'oxigène ainsi que des nitrates et des nitrites.

Si l'on fait passer une quantité bien déterminée de deutoxide ou de protoxide d'azote dans une cloche courbe renversée sur le mercure, qu'on introduise un peu de potassium, d'étain ou de sulfure de barium au moyen d'une pince à cuiller * (*fig.* 5) dans la partie courbe de la cloche, et qu'on fasse chauffer ces corps avec une lampe à esprit-de-vin, ils se combinent avec l'oxigène des gaz et il reste du gaz azote pur. Le volume de ce résidu est, pour le protoxide d'azote, égal à celui du gaz employé, et pour le deutoxide, à la moitié seulement du même volume. Pour trouver la quantité d'oxigène qui était unie à l'azote, on n'a donc qu'à determiner la pesanteur spécifique de l'un et de l'autre gaz employés, sachant que celle du gaz azote est de 0,976 et celle du gaz oxigène de 1,1206.

La pesanteur spécifique du gaz protoxide d'azote a été trouvée égale à 1,527 et celle du gaz deutoxide d'azote à 1,0392; 1,527 de protoxide d'azote contient donc 0,976 d'azote et 0,551 $\left(\frac{1,102}{2}\right)$ d'oxigène; et 1,0392 de deutoxide d'azote renferme 0,488 $\left(\frac{0,976}{2}\right)$ d'azote et 0,551 $\left(\frac{1,102}{2}\right)$ d'oxigène.

En comparant la quantité de l'oxigène avec sa pesanteur spécifique on trouve le volume de ce gaz qui était contenu dans les combinaisons explorées. Une mesure de gaz protoxide d'azote est par conséquent formée

* Les extrémités de cette pince sont terminées par deux cavités en forme de cuillers qui s'appliquent assez exactement l'une sur l'autre pour que la substance qu'on y a placée soit à l'abri du contact du mercure.

d'une mesure de gaz azote et d'une demi-mesure de gaz oxigène, et une mesure de gaz deutoxide d'azote l'est d'une demi-mesure d'azote et d'une demi-mesure de gaz oxigène.

Les résultats de la décomposition du nitrate d'ammoniaque font voir que l'acide nitrique est composé de 2 1/2 mesures de gaz oxigène et de 1 mesure de gaz azote. En effet, je viens de rapporter la composition du protoxide d'azote, et je décrirai plus loin les expériences au moyen desquelles on a trouvé celle de l'ammoniaque et la quantité de cette base qui se combine avec l'acide nitrique. Si l'acide nitrique n'était pas composé dans le rapport indiqué, il faudrait que lors de la décomposition du nitrate d'ammoniaque il se développât soit de l'azote, soit du deutoxide d'azote, soit de l'ammoniaque ou que la neutralité du sel changeât. Or, c'est ce qui n'a pas lieu. Des expériences directes dans lesquelles on fait arriver de l'oxigène à du deutoxide d'azote donnent le même résultat. Car une mesure de deutoxide d'azote a besoin de 3/4 mesure d'oxigène pour se transformer complètement en acide nitrique. En calculant d'après ce rapport la composition de l'acide nitrique en poids on trouve que 100 parties de cet acide contiennent 26,17 d'azote et 73,83 d'oxigène. La composition des nitrates a été déterminée en calcinant le nitrate de plomb au rouge : 100 parties de ce sel ont perdu à une chaleur rouge 32,69 parties d'acide nitrique contenant 24,134 d'oxigène et ont laissé 67,31 d'oxide de plomb renfermant 4,8268 d'oxigène. Or,

$$4,8268 : 24,134 :: 1 : 5$$

Dans les nitrates correspondans au nitrate de plomb cristallisé, c'est-à-dire dans les nitrates neutres, le con-

tenu en oxigène de la base est donc à celui de l'acide comme 1 : 5, et 100 parties d'acide nitrique saturent par conséquent une quantité de base qui contient 14,765 ($\frac{73,85}{5}$) d'oxigène.

On a fait passer l'acide nitroso-nitrique au-dessus de copeaux de cuivre rouges de feu; l'oxigène s'est fixé au cuivre et a pu être déterminé par l'accroissement de poids qui en est résulté pour ce métal; l'azote dégagé sous forme de gaz a été recueilli. D'après cette expérience l'acide nitrique se trouve uni à l'acide nitreux dans un rapport tel que le contenu en azote dans les deux est le même et que l'oxigène y est comme 5 : 3.

En faisant rougir le nitrite d'argent on obtient de l'argent métallique, mais aucune trace d'eau ne se dégage; on connaît par d'autres expériences le contenu en oxigène de l'oxide d'argent. La perte occasionée par la calcination permet donc de calculer la quantité d'acide nitreux qui était combinée avec l'oxide d'argent. Lorsqu'à une quantité de nitrite d'argent dont on connaît le poids et qu'on a fait dissoudre dans l'eau, on ajoute assez d'acide sulfurique pour que le sel soit décomposée d'une manière complète, il se dégage du deutoxide d'azote et la liqueur contient de l'acide sulfurique, de l'oxide d'argent et de l'acide nitrique; si l'on y ajoute alors une dissolution de baryte, les acides se combinent avec cette terre et il se forme un précipité d'oxide d'argent et de sulfate de baryte insolubles qu'on sépare au moyen de la filtration. On fait passer un courant de gaz acide carbonique à travers la dissolution pour en séparer l'excès de baryte ajouté sous forme de carbonate de baryte qui est presque complètement insoluble; on évapore la liqueur filtrée, on reprend le résidu

au moyen d'une petite quantité d'eau et l'on filtre de nouveau afin d'extraire la dernière partie de carbonate de baryte. Cela fait on évapore de nouveau la liqueur et à l'aide du nitrate de baryte qu'on obtient ainsi et dont on connaît la composition en vertu d'autres expériences, on détermine le poids de l'acide nitrique formé par une portion de l'acide nitreux qui a abandonné de l'oxigène à l'autre et s'est dégagée sous forme de deutoxide d'azote. En défalquant le poids de l'acide nitrique ainsi obtenu de celui de l'acide nitreux contenu dans la quantité de sel d'argent employée on obtient celui du deutoxide d'azote développé. On trouve au moyen de cette expérience que l'azote de l'acide nitrique obtenu est à celui du deutoxide d'azote comme 1 : 2. Or, dans l'acide nitrique une mesure d'azote se trouve unie à 2 1/2 mesures d'oxigène, et dans le deutoxide d'azote 2 mesures d'azote sont combinées avec 2 mesures d'oxigène. Par conséquent l'acide nitreux résulte de la combinaison de 3 mesures d'azote avec 4 1/2 mesures d'oxigène ou de 1 mesure avec 1 1/2 mesure; ou en poids, 100 parties d'acide nitreux contiennent 62,86 d'oxigène et 37,14 d'azote. Comme on connaît le contenu en oxigène de l'oxide d'argent on trouve également par la même expérience que dans les nitrites neutres l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1:3; de sorte que la capacité de saturation de l'acide nitreux s'élève à $\left(\frac{62,86}{3}\right)$ 20,953.

En calculant la composition en poids des combinaisons de l'azote avec l'oxigène d'après la composition en volume, la pesanteur spécifique du gaz azote (0,976) et celle du gaz oxigène (1,1026), on obtient les nombres suivans :

	Azote.		Oxigène.		Azote.		Oxigène.
Protoxide d'azote	100	+	56,414	ou	63,93	+	36,07
Deutoxid. d'azote	—	+	112,828	—	46,99	+	53,01
Acide nitreux	—	+	169,242	—	37,14	+	62,86
Acide nitrique	—	+	282,071	—	26,17	+	73,83

II. Soufre et oxigène.

1. Acide sulfurique =	100 soufre	+ 149,136	oxigène.
2. Acide hyposulf. =	»	+ 124,28	»
3. Acide sulfureux =	»	+ 99,42	»
4. Acide hyposulfu. =	»	+ 49,71	»

I. *Acide sulfurique.*

On peut obtenir l'acide sulfurique tant à l'état d'acide anhydre qu'à celui de combinaison avec trois proportions différentes d'eau; l'acide anhydre et le premier hydrate s'extraient de l'huile de vitriol de Nordhausen. Le deuxième hydrate est celui qu'on désigne sous le nom d'acide sulfurique anglais; en y ajoutant plus d'eau on forme le troisième hydrate. L'acide sulfurique anglais et l'huile de vitriol de Nordhausen sont partout répandus dans le commerce.

L'huile de vitriol de Nordhausen est une dissolution du premier hydrate dans le deuxième; exposé à la température 0°, le premier hydrate s'en sépare en cristaux; par la caléfaction cet hydrate se décompose en deuxième hydrate et en acide sulfurique anhydre. Il va sans dire que l'huile de vitriol de Nordhausen donne les mêmes produits au moyen d'un traitement semblable. On obtient l'acide sulfurique anhydre en échauffant lentement au bain de sable l'huile de vitriol de Nordhausen contenu dans une cornue et recueillant les vapeurs

qui passent dans un flacon qu'on maintient froid et qu'on peut ensuite fermer à l'émeri. Lorsqu'on n'en veut préparer qu'une petite quantité, on peut procéder à l'opération au-dessus de la lampe à esprit-de-vin. L'acide sulfurique anhydre est une masse cristalline, asbestiforme, tenace, qu'on peut pétrir entre les doigts secs comme de la cire; à 18° sa pesanteur spécifique est de 1,97 ; un peu au-dessus de 30° il entre en ébullition; pour l'obtenir fondu on doit le placer dans du sable d'une température d'environ 25°, mais lorsqu'on l'échauffe trop brusquement il prend avec promptitude la forme gazeuse et peut occasioner une explosion. La vapeur de l'acide sulfurique anhydre est incolore ainsi qu'on peut l'observer très bien lors de la distillation. Échauffées dans la vapeur de l'acide, la chaux ou la baryte pures deviennent incandescentes et développent les mêmes phénomènes de combustion qui accompagnent la combinaison de corps simples.

La combinaison de l'acide anhydre avec l'eau se fait avec dégagement de beaucoup de chaleur; une parcelle de cet acide qu'on projette dans l'eau produit le bruit du fer rouge en contact avec le même liquide; si l'on ne prend que l'eau nécessaire pour former le deuxième hydrate et que les quantités soient un peu grandes, qu'il y ait, par exemple, une drachme d'acide, il se manifeste un phénomène igné avec une explosion qui fait éclater les vases dans lesquels on opère le mélange. La propriété de fumer à l'air, qui caractérise l'acide anhydre, repose sur ce qu'en se volatilisant il se combine avec l'eau atmosphérique pour former un hydrate qui n'entre en ébullition qu'à 326° et qui par conséquent est beaucoup moins volatil que l'acide anhydre; lorsqu'on

prépare l'acide anhydre au moyen de l'huile de vitriol de Nordhausen il se produit par la même raison au commencement de la distillation, dans le col de la cornue et dans le récipient, des vapeurs blanches qui se dissipent après. Ce n'est que difficilement qu'on peut obtenir le premier hydrate exempt du second; on ne peut atteindre ce but qu'en faisant fondre à différentes reprises les cristaux produits et décantant chaque fois le liquide qui ne se cristallise pas; ou bien, en changeant de récipient au moment où passe l'acide le plus concentré, lorsqu'on extrait l'acide sulfurique du vitriol de fer comme je l'indiquerai bientôt. Dans le premier cas on obtient le premier hydrate sous forme de cristaux à faces bien achevées, dans le dernier cas sous celle d'une masse solide et cristalline qui persiste dans cet état à la température ordinaire de l'atmosphère, si elle est exempte de deuxième hydrate. Il résulte d'une expérience faite avec le premier hydrate que l'oxigène de l'eau y est à celui de l'acide comme 1 : 6.

Une fois que l'acide anhydre ou le premier hydrate ont attiré l'humidité de l'air ou qu'on y a ajouté de l'eau, on ne peut plus produire par la chaleur un degré de concentration supérieur à celui qui constitue le deuxième hydrate, savoir, l'acide sulfurique anglais ou ordinaire, lequel entre en ébullition à 326°. Cet hydrate contient une quantité d'eau telle que l'oxigène de celle-ci est à celui de l'acide comme 1 : 3; on ne peut éliminer cette eau qu'au moyen d'une base énergique. Lorsqu'on ajoute une quantité pesée d'acide sulfurique à une quantité également pesée d'oxide de plomb fondu et pris en excès, l'eau se trouve expulsée, et en pesant le sulfate de plomb calciné on trouve que l'eau ainsi dégagée s'élève à 18 1/2

pour cent de l'acide sulfurique. Cet hydrate se solidifie à — 34° et a une pesanteur spécifique de 1,85. Si l'on y ajoute encore une fois autant d'eau qu'il en contient déjà et qu'on laisse refroidir la liqueur jusqu'à 0°, celle-ci fournit de grands cristaux qui se fondent à 4°, ont une densité de 1,78 et sont composés de manière que l'oxigène de l'eau soit à celui que l'acide comme 2 : 3, en vertu d'une expérience faite sur eux.

Lorsqu'on ajoute de l'eau au deuxième hydrate, la combinaison chimique de l'acide sulfurique avec l'eau développe une température tellement élevée, qu'il peut en résulter une explosion si l'on n'opère pas avec précaution; l'addition d'acide sulfurique à l'eau peut se faire sans danger, en imprimant un mouvement giratoire à l'eau, au moyen d'une baguette de verre, et versant l'acide, par un filet mince, au milieu du tourbillon.

Lorsqu'on mélange de l'acide sulfurique et de l'eau, il s'opère une condensation; par exemple, parties égales d'acide sulfurique et d'eau, ramenées après la mixtion à la température primitive se contractent de $\frac{29}{1000}$, de sorte que de 100 parties en volume résultent à peu près 97 parties. Moins on ajoute d'eau à l'acide sulfurique, et plus la contraction est grande, sans cependant qu'il existe à cet égard de loi déterminée; de sorte qu'on a dû chercher par des expériences la quantité d'acide sulfurique qui se trouve dans un acide d'une densité connue, c'est-à-dire, qu'on a dû ajouter des quantités données d'eau à une quantité d'acide également donnée et évaluer la pesanteur spécifique de chaque liqueur obtenue. Je rapporterai à la fin de ce livre élémentaire la table qu'on a construite d'après ces expériences, comme aussi celle relative au point d'ébullition de l'acide sulfu-

rique dilué suivant le contenu en eau. On concevra facilement l'utilité de cette seconde table. En effet, la condensation qui se fait lors de l'addition des premières quantités d'eau à l'acide sulfurique est tellement considérable, qu'il serait difficile de déduire exactement de la pesanteur spécifique le contenu d'un acide dont la pesanteur spécifique serait comprise entre 1,85 et 1,78; au contraire le point d'ébullition éprouve des variations si grandes avec le contenu en eau que l'acide d'une densité de 1,78 bout à 224°, par conséquent à une température de 102° inférieure au point d'ébullition de l'acide dont la densité est de 1,85.

Le terme d'ébullition de l'acide sulfurique s'élève insensiblement lors de la concentration, à mesure que l'eau s'évapore. On ne remarque point de ces sauts brusques qui se font lorsque des combinaisons chimiques en proportions définies se trouvent détruites, de sorte qu'il paraît en résulter, que la combinaison chimique de l'acide sulfurique avec l'eau qui s'échappe pendant la concentration, a déjà été dissociée précédemment et que l'eau est seulement retenue par la faculté dissolvante de l'acide sulfurique ; de la même manière que l'affinité entre le sel marin et l'eau cesse déjà à 0°, bien que le sel marin élève de 9° le point d'ébullition de l'eau où il se trouve dissous à saturation.

A une chaleur rouge intense l'acide sulfurique se décompose en oxigène et en acide sulfureux, comme on peut s'en convaincre en faisant passer la vapeur de l'acide sulfurique à travers un tube de porcelaine incandescent.

Il n'y a qu'un seul sulfate, savoir : le vitriol de fer, dont on puisse se servir avec avantage pour préparer

l'huile de vitriol de Nordhausen au moyen de la caléfaction. Car les sulfates se comportent très différemment à une température élevée; ceux qui contiennent une base énergique, par exemple, le sulfate de potasse ou le sulfate de baryte résistent à la chaleur la plus intense. Le sulfate de deutoxide de cuivre ne se décompose qu'à une forte chaleur rouge en deutoxide de cuivre qui reste, et en acide sulfurique qui se dégage sous forme d'oxigène et d'acide sulfureux. Le sulfate d'alumine offre les mêmes phénomènes, bien que l'alumine appartienne aux bases faibles. Le sulfate de fer au contraire, dont la base est encore moins puissante que l'alumine, se décompose à une température tellement basse que ni l'acide sulfurique ne s'y décompose ni le sel n'y perd auparavant la totalité de son eau. Quant à l'eau de cristallisation, quelques sels, par exemple le sulfate de deutoxide de cuivre et le sulfate de protoxide de manganèse, en retiennent les dernières proportions avec une affinité si énergique, qu'ils ne la perdent qu'à une chaleur rouge, tandis que d'autres sels, par exemple le sulfate de soude, n'y exercent plus d'affinité bien au-dessous du point d'ébullition de l'eau. Le vitriol de fer est composé d'acide sulfurique, de protoxide de fer et d'eau; l'oxigène du protoxide de fer est à celui de l'eau comme 1 : 7, et à celui de l'acide comme 1 : 3. 100 parties de vitriol de fer renferment 25,36 de protoxide de fer, 28,91 d'acide sulfurique et 45,73 d'eau. Une chaleur inférieure à celle où le sel se décompose, lui fait perdre six proportions ou 39,18 pour cent d'eau. Lorsqu'on l'échauffe plus fortement, le protoxide de fer s'oxide aux dépens de l'acide sulfurique et se transforme en deutoxide en absorbant moitié autant d'oxigène qu'il en contient; par ce moyen la

moitié de l'acide sulfurique se décompose et se transforme en acide sulfureux qui se dégage. En même temps il passe de l'acide sulfurique aqueux et il reste du sulfate de deutoxide de fer basique combiné encore avec un peu d'eau. C'est seulement lorsque l'acide sulfureux a cessé de se développer que ce sel est décomposé à son tour par une chaleur plus forte; de l'acide sulfurique et de l'eau se dégagent soit à l'état de premier hydrate, soit à celui de deuxième hydrate mêlé avec de l'acide sulfurique anhydre, et il reste du deutoxide de fer. L'huile de vitriol de Nordhausen se prépare dans des fabriques particulières qu'on ne peut établir que dans les endroits où le vitriol de fer s'obtient à bas prix; la contrée de Carlsbad et le Hartz sont sous ce rapport les plus favorisés. Quant à la fabrication du vitriol de fer même, je la rapporterai en traitant de ce sel. On commence par le griller en plein air sur une platine jusqu'à ce qu'il ait perdu toute l'eau qu'on peut en expulser sans le décomposer et on l'introduit ensuite dans des pots ou cruches de terre cuite qu'on place des deux côtés d'un fourneau de galère en trois rangées superposées. Dans chaque rangée se trouvent vingt pots pareils les uns à côté des autres; les pots des deux côtés du fourneau de galère se touchent par leurs fonds, de sorte que ce fourneau est dépourvu de cloison mitoyenne et que les 120 pots sont échauffés par un seul foyer. La longueur des pots est de 1 1/2 pied, le diamètre est de 3 pouces. On les échauffe lentement jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se développer; alors on y adapte un récipient *i* (*fig.* 6), contenant 1/4 livre d'eau, de manière que son col entre dans le pot *v*, pour empêcher que le lut qui sert à fixer le récipient au pot

ne tombe dans l'acide sulfurique. Dans chaque pot on renouvelle quatre fois le vitriol de fer grillé pour le soumettre à la distillation, jusqu'à ce que l'acide sulfurique ait atteint le degré de concentration requis. On peut également transformer l'acide sulfurique ordinaire en huile de vitriol de Nordhausen, en le versant sur du deutoxide de fer, et faisant chauffer quelque temps la combinaison ainsi produite jusqu'à ce qu'une partie de l'eau soit éliminée, adaptant alors un récipient et donnant d'un feu plus actif; de cette manière on peut utiliser plusieurs fois le même deutoxide de fer. On peut aussi obtenir l'huile de vitriol fumant de Nordhausen en calcinant le sulfate acide de potasse ou de soude qui laissent des sulfates neutres pour résidu. Le principal usage de l'huile de vitriol de Nordhausen consiste à dissoudre l'indigo.

La fabrication de l'acide sulfurique anglais ou ordinaire repose sur l'expérience suivante. Lorsque de l'acide sulfureux, obtenu par la combustion du soufre dans l'air atmosphérique, vient à se mêler avec du deutoxide d'azote et de l'air atmosphorique humide, le deutoxide d'azote, en se combinant avec l'oxigène de l'air, produit de l'acide nitreux, qui cède l'oxigène acquis à l'acide sulfureux pour former de l'acide sulfurique. On peut faire cette expérience en petit, en conduisant d'un matras *a* (*fig.* 7) dans un vaisseau spacieux en verre de l'acide sulfureux préparé, ainsi que je l'expliquerai bientôt plus au long, par la caléfaction de l'acide sulfurique avec des copeaux de cuivre, et versant de l'acide nitrique sur des copeaux de cuivre contenus dans un autre matras *b*, au moment où l'acide sulfureux commence à se développer. L'acide nitrique agissant sur le

cuivre sans qu'il soit nécessaire d'employer la chaleur, du deutoxide d'azote entre dans le grand vaisseau de verre ; ce gaz absorbe l'oxigène de l'air contenu dans le vaisseau et passe à l'état d'acide nitreux qui apparaît en vapeurs rouges et abandonne l'oxigène ainsi obtenu à l'acide sulfureux pour produire de l'acide sulfurique. Une condition indispensable à la formation de l'acide sulfurique est, qu'une certaine quantité d'humidité soit présente, car l'acide sulfureux sec n'agit pas sur l'acide nitreux ; cependant le deutoxide d'azote se trouve mélangé avec une suffisante quantité de vapeur aqueuse, et l'on peut aussi verser un peu d'eau sur le fond du vaisseau en verre. Si l'on conduit l'opération de manière qu'il y ait dans le vaisseau de verre un grand excès d'air atmosphérique et d'acide sulfureux, en y faisant arriver un courant non interrompu d'acide sulfureux et injectant de l'air au moyen d'un tube *c*, il se forme continuellement de l'acide sulfurique qui tombe au fond du vaisseau en verre et s'y dissout dans l'eau. La transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique étant fondée sur ce que le deutoxide d'azote prend à l'air de l'oxigène qu'il cède à l'acide sulfureux en repassant à l'état de deutoxide d'azote, pour reprendre de l'oxigène à l'air et le céder encore à l'acide sulfureux, et ce phénomène se répétant un grand nombre de fois, une très petite quantité de deutoxide d'azote peut suffire pour transporter l'oxigène d'une grande quantité d'air sur une quantité considérable d'acide sulfureux; à la fin il reste un mélange de deutoxide d'azote et d'air désoxidé qu'il faut évacuer pour le remplacer par de l'air nouveau, et qu'on ne peut plus utiliser ultérieurement. Pour la fabrication de l'acide sulfurique en grand d'après cette méthode on

compte que sur 100 parties de soufre ou 199,42 d'acide sulfureux il faut environ 2,96 parties de deutoxide d'azote ; or, ces 2,96 parties ne renfermant que 1,58 d'oxigène, on voit que le deutoxide d'azote ne saurait contribuer à la formation de l'acide sulfurique par son contenu en oxigène.

Mais si l'on opère de manière qu'une grande quantité de deutoxide d'azote se mêle dans le vaisseau de verre avec de l'acide sulfureux et de l'air atmosphérique, on remarque la formation d'un corps solide qui se dépose sur les parois du vaisseau, ou bien y apparaît au milieu et tombe au fond sous forme de flocons cristallins tout-à-fait semblables à la neige. Ce corps est la combinaison de l'acide sulfurique avec l'acide nitreux dont j'ai déjà fait mention précédemment. Lorsque ce corps cristallin arrive en contact avec de l'eau, il se décompose en acides sulfurique et nitrique qui se dissolvent dans ce liquide, et en deutoxide d'azote qui se dégage. La décomposition de ce corps solide entraînant la perte du tiers de l'acide nitreux pour le reste de l'opération, lorsqu'il se forme dans la fabrication de l'acide sulfurique, il faut employer une grande quantité de deutoxide d'azote, si la production de l'acide sulfurique ne doit pas cesser bientôt. Lorsqu'on a versé beaucoup d'eau pure sur le fond du flacon, l'acide sulfureux s'y dissout, ce qui entrave aussi la formation de l'acide sulfurique.

Tous ces phénomènes qu'on peut de cette manière poursuivre en petit se reproduisent dans la fabrication de l'acide sulfurique en grand. En ayant scrupuleusement égard aux circonstances qui se développent dans cette fabrication on est parvenu, au moyen d'une dépense d'au plus 8 pour cent de salpêtre, à convertir presque

sans perte en acide sulfurique tout le soufre qu'on emploie. A cet effet on s'est servi de diverses dispositions; dans toutes on fait brûler le soufre au moyen de l'air atmosphérique et l'on fait entrer l'acide sulfureux formé dans une chambre de plomb, c'est-à-dire dans un grand espace rectangulaire AA (*fig.* 8) dont les parois, le plafond et le plancher consistent en un assemblage de lames de plomb. Deux de ces dispositions méritent d'être mentionnées en particulier. Dans l'une la combustion se fait au milieu d'un espace fermé et dans l'autre elle a lieu au moyen d'un courant d'air continu. Voici les détails de la première disposition. A l'un des bouts de la chambre, haute de 15 pieds, large de 27 pieds et longue de 50 pieds, entre 10 pouces au-dessus du plancher un cylindre de plomb B qui à sa partie inférieure présente une rigole, où l'on fait concentrer de l'acide sulfurique étendu *o* en quantité telle que les parois du cylindre ne s'échauffent pas trop par la combustion du soufre; ce cylindre repose sur une maçonnerie au milieu de laquelle est placée une capsule en fer *n*, qui s'échauffe assez, lorsqu'on vient à faire du feu sur la grille *i*, pour allumer du soufre qu'on y projette. Au moyen de la porte *c* on introduit le soufre, environ 100 livres, et dans la grande capsule on en place plusieurs autres plus petites avec un mélange de salpêtre et d'acide sulfurique; le soufre se consume et forme de l'acide sulfureux, et l'acide nitrique éliminé du salpêtre en oxide une petite portion, de sorte qu'après la combustion du soufre il se trouve dans la chambre un mélange intime d'air atmosphérique dépouillé seulement d'une partie de son oxigène, d'acide nitreux et d'acide sulfureux. Cela posé, si l'on fait entrer de la vapeur d'eau dans la chambre de plomb, en ouvrant le robinet *d*

d'une chaudière à vapeur *e*, la réaction se fera entre l'acide nitreux et l'acide sulfureux, le deutoxide d'azote transportera l'oxigène de l'air sur l'acide sulfureux, d'où résultera de l'acide sulfurique qui tombera au fond sous forme liquide. Un vide se produira par là dans la chambre dont les parois seraient comprimées si l'on ne débouchait le trou *o* de la porte immédiatement après l'injection de la vapeur d'eau. Sur 100 parties de soufre on emploie une égale quantité de vapeur aqueuse dont le jet doit être assez puissant pour mettre en mouvement et mélanger intimement les gaz de la chambre. Quand la formation de l'acide sulfurique est achevée, on ouvre la porte *c* du cylindre B et deux soupapes *p* qui se trouvent aux deux bouts de la chambre et du côté opposé à celui où le cylindre est pratiqué. Ces soupapes ont en dessous un rebord circulaire qui plonge dans une rainure remplie d'eau; au-dessus d'elles il y a une grande cheminée qui permet de renouveler promptement l'air de la chambre en procurant un courant d'air rapide au moyen des gaz chauds de la chambre. Lorsque les gaz sortans forment des vapeurs rouges, c'est un indice qu'il s'est produit peu d'acide nitrique. On peut répéter la même opération trois fois par jour. Le second procédé pour fabriquer l'acide sulfurique ordinaire diffère du premier en ce qu'il règne dans les chambres un courant d'air continuel et que le soufre brûle sans interruption. La combustion du soufre se fait sur le fond d'un fourneau pratiqué devant la chambre et ayant la forme d'un four à pain ordinaire ou d'une mouffle. Le fond de ce fourneau consiste en une plaque de fer qu'on peut échauffer par en bas. La partie antérieure est garnie d'une porte qui en s'ouvrant plus ou moins permet de régler le cou-

rant d'air; à sa partie postérieure se trouve en haut un tuyau qui communique avec la chambre de plomb. Au milieu du soufre en combustion on dispose des capsules remplies de salpêtre, que l'acide sulfureux transforme en sulfate de potasse qui reste et en deutoxide d'azote qui se dégage, de sorte qu'il afflue sans interruption dans la chambre un mélange d'acide sulfureux, de deutoxide d'azote et d'air atmosphérique contenant encore beaucoup d'oxigène; la réaction s'opère ensuite dans la chambre comme je l'ai déjà expliqué. L'air privé de son oxigène se rend à l'extérieur avec un peu de deutoxide d'azote par une cheminée qui se trouve à l'extrémité opposée de la chambre et dont on règle le tirage au moyen d'un clapet. On dirige également de la vapeur aqueuse dans la chambre soit pour y introduire la quantité d'eau nécessaire, soit pour obtenir une température convenable. Au lieu d'une seule chambre on a trouvé de l'avantage à en réunir plusieurs plus petites. Le four à brûler le soufre communique avec la première chambre, et les gaz passent d'une chambre dans l'autre; la dernière les envoie dans un canal à pente douce qui débouche dans une cheminée. On donne actuellement à cette méthode la préférence sur la première.

Dans l'un comme dans l'autre procédé, il faut que la pesanteur spécifique du liquide, dans les chambres, soit comprise entre 1,35 et 1,5. Suivant que cette pesanteur spécifique est inférieure à 1,35 ou supérieure à 1,5, le liquide absorbe trop d'acide sulfureux ou trop d'acide nitreux. Après avoir retiré l'acide de la chambre à l'aide d'un siphon, on le concentre dans des vases en plomb jusqu'à ce que sa densité soit de 1,75 ou que son point d'ébullition s'élève à 210°; si l'on voulait dépasser ce

terme dans les vases de plomb, ce métal décomposerait l'acide et les vases se détruiraient. La dernière concentration se fait, soit au moyen de cornues de verre qu'on échauffe dans un fourneau de galère, soit dans une grande cornue en platine; l'acide concentré obtenu de cette manière a une densité de 1,85.

En concentrant les acides sulfurique et nitrique, on remarque que le liquide recueilli à la distillation contient une quantité d'acide beaucoup plus petite que celle qu'il devrait contenir en vertu de la température et de la tension des vapeurs de l'acide. La cause de ce phénomène est que les vapeurs produites pendant l'ébullition du liquide contenu dans la cornue se refroidissent de beaucoup, voire quelquefois de 100° au-dessous de la température du liquide en ébullition, même avant d'arriver dans le col de la cornue, et que par conséquent une portion de l'acide doit se précipiter de ces vapeurs et redescendre dans le liquide le long des parois de la cornue d'où provient le refroidissement.

L'acide sulfurique concentré renferme quelquefois de l'acide nitrique, du sulfate de plomb, du sulfate de chaux et d'autres substances; pour en séparer ces matières on doit le soumettre à la distillation, c'est cependant ce qu'on ne fait d'ordinaire que dans des buts pharmaceutiques et chimiques. Le mieux est de prendre pour cet objet un acide qui ne se trouble pas lorsqu'on y ajoute de l'eau, ce qui prouve, qu'il ne contient pas beaucoup de sulfate de plomb; quant à la distillation même on y procède dans des cornues de verre. On prévient les soubresauts de l'acide au moyen du procédé décrit (p. 409, t. 1.); mais à mesure que la liqueur passe, une portion des substances tenues en dissolution se sé-

pare et se dépose au fond, et alors le platine n'est plus d'aucun secours. On doit pour cette raison disposer la cornue dans le bain de sable, de manière qu'il y ait beaucoup de sable au fond de la capsule, mais que les parois de la cornue ne soient séparées de la capsule que par un petit intervalle; par ce moyen l'ébullition de l'acide sulfurique se fait à partir des parois latérales de la cornue et non à partir du fond. On rejette l'acide qui distille le premier comme contenant de l'acide nitrique et l'on interrompt la distillation quand les trois quarts de l'acide employé ont passé.

Plusieurs métaux et d'autres corps combustibles décomposent l'acide sulfurique, lorsqu'on les y échauffe, en lui enlevant un tiers de son oxigène; il arrive rarement que l'acide perde tout son oxigène et que du soufre se sépare ou qu'il se forme un sulfure métallique. Par son affinité pour l'eau il décompose la plupart des corps organiques et les colore en noir lorsqu'on vient à les y plonger; c'est ce qui arrive, par exemple, au bois ou au liége. La substance noire qu'on obtient de cette manière est une combinaison de carbone avec moins d'hydrogène et d'oxigène qu'il n'y en avait dans le corps proposé. Lorsque ces substances restent long-temps en contact avec l'acide sulfurique, celui-ci prend également une couleur noire, mais il la perd de nouveau par la chaleur de l'ébullition à laquelle il se décompose; le charbon qu'il contient passe à l'état d'acide carbonique, et lui-même est converti en acide sulfureux qui se dégage avec l'acide carbonique.

L'acide sulfurique est d'une si grande importance non seulement sous le rapport scientifique, mais encore par ses nombreux usages dans les arts, que j'aurai souvent

l'occasion de rapporter soit les décompositions qu'il opère, soit les combinaisons qu'il produit, et que pour cette raison je n'ai pas besoin d'en traiter ici d'une manière spéciale. Il appartient parmi les acides les plus forts et ne le cède en affinité à d'autres qu'en présence d'un petit nombre de bases, par exemple, à l'acide oxalique vis-à-vis de la chaux. J'aurai à décrire des sulfates importans dans l'histoire de la plupart des métaux. Il forme avec les alcalis des sels neutres et des sels acides à deux degrés différens; avec les terres alcalines, des sels neutres et avec la plupart des autres bases des sels neutres et des sels basiques. Les sulfates neutres des alcalis et des terres alcalines n'altèrent pas les couleurs végétales. Les sulfates sont pour la plupart solubles dans l'eau; ceux de chaux, de strontiane et de plomb ne sont que peu solubles. Le sulfate de baryte est complètement insoluble aussi bien dans l'eau que dans les acides et offre en conséquence un moyen important tant pour reconnaître que pour déterminer non seulement l'acide sulfurique, mais encore la baryte.

II. ACIDE SULFUREUX.

Lorsque le soufre brûle dans le gaz oxigène ou dans l'air libre, il se combine avec le gaz oxigène et produit un gaz incolore, caractérisé par une saveur désagréable et par l'odeur particulière et suffisamment connue du soufre en combustion. L'acide sulfureux excite à tousser et suffoque les animaux qui le respirent en grande quantité; pris à plus petite dose il est d'une parfaite innocuité. Lorsqu'on fait chauffer l'acide sulfurique avec différens métaux, par exemple avec le cuire, le mer-

cure ou l'argent, une moitié de l'acide cède le tiers de son oxigène aux métaux, et l'acide sulfureux qui en résulte se dégage à l'état gazeux.

100 mercure.
97 ac. sulf. { 31,8 souf. ; 47,4 oxig. ; 17,8 eau. } = { 156,4 sulf. de merc. { 39,6 ac. sulf. dont l'oxig. 23,7. ; 107,9 ox. de m. » 7,9. } ; 31,7 acide sulfureux dont l'oxigène 15,8. ; 17,8 eau. }

La manière la plus commode de préparer l'acide sulfureux consiste à verser un excès d'acide sulfurique dans un matras contenant du cuivre ou du mercure et à échauffer le mélange au-dessus de la lampe à esprit-de-vin. On commence par faire entrer l'acide sulfureux dans un récipient et de là on le dirige sur du chlorure de calcium pour le dessécher. L'appareil qu'on emploie est semblable à celui qui sert à préparer le chlorure de soufre (p. 67, t. 1). L'acide sulfureux contenant néanmoins toujours un peu d'acide sulfurique, on ne peut appliquer ce procédé que dans les cas où l'on n'a pas besoin d'un acide sulfureux chimiquement pur. On l'obtient dans cet état en faisant chauffer un mélange de soufre et de peroxide de manganèse. Suivant que l'on prend pour une partie de soufre, 5 $^1/_2$ parties ou 1 $^1/_3$ partie de peroxide de manganèse, il reste du protoxide ou du sulfure de manganèse.

100 soufre
554,4 perox. de mang. = { 355,7 mang. ; 198,8 oxig. } = { 199,4 ac. sulf. dont l'oxigène 99,4. ; 455,1 pr. de m. » 99,4. }

100 soufre
138,4 perox. de mang. = { 89,1 mang. ; 49,7 oxig. } = { 99,7 acides sulfur. = { 50 souf. ; 49,7 oxig. } ; 138,8 sulf. de mang. = { 89,1 mang. ; 50 souf. } }

L'acide sulfureux préparé de cette manière entraîne un peu de soufre qu'il dépose cependant sans difficulté; comme il est absorbé par l'eau, il faut le recueillir sur le mercure. Refroidi jusqu'à environ —20°, il se liquéfie, comme on peut s'en convaincre facilement en faisant passer le gaz, à mesure qu'il se développe, à travers un tube entouré de neige et le dirigeant dans un vaisseau placé au milieu d'un mélange de chlorure de calcium et de neige. L'acide sulfureux liquide qu'on obtient ainsi, est très fluide et parfaitement incolore, sa pesanteur spécifique est de 1,42 et son point d'ébullition à — 10°. Si l'on veut le conserver en plus grande quantité, il faut après en avoir opéré la condensation dans un verre épais, boucher celui-ci avec soin, tandis qu'il plonge encore dans le mélange réfrigérant, et ficeler le bouchon; car à 15° la pression de sa vapeur équivaut déjà à trois atmosphères. La manière la plus commode de le conserver consiste à refroidir le gaz dans une boule *e* (*fig.* 9) soufflée au milieu d'un tube, et à fermer les deux bouts du tube au moyen du chalumeau ou d'une lampe à esprit-de-vin, pendant que la boule *e* se trouve encore dans le mélange. Comme l'éther qui bout à 32° développe déjà un froid très intense en s'évaporant, il est évident que l'acide sulfureux liquide doit produire ce phénomène d'une manière beaucoup plus saillante. Lorsqu'après avoir entouré de coton la boule d'un thermomètre, on y verse l'acide goutte à goutte, le mercure se solidifie. Un thermomètre à alcool indique—57° lorsqu'on y laisse tomber de la même manière des gouttes d'acide sulfureux, et descend même jusqu'à — 68°, si l'on opère sous la cloche de la machine pneumatique et qu'on fasse constamment le vide. Il va sans dire que

pour ces expériences la température de l'air doit être également basse.

On obtient l'acide sulfureux dissous dans l'eau (p. 404, t. I) en conduisant dans ce liquide le tube d'où il se dégage. L'acide sulfureux sec mis en contact avec du chlore, du brôme ou de l'iode, n'éprouve pas de changement; si l'on ajoute de l'eau, celle-ci se décompose à l'instant: son hydrogène se porte sur les substances et son oxigène transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique. L'oxigène et l'acide sulfureux n'agissent pas non plus l'un sur l'autre par la voie sèche, mais se combinent ensemble quoique lentement, si on les conserve sur l'eau. L'acide sulfureux décolore plusieurs substances végétales et animales, soit qu'il détruise la couleur en enlevant de l'oxigène à la matière colorante, soit qu'il donne des combinaisons incolores en s'unissant avec la même matière tout comme la couleur rouge de l'orseille, par exemple, donne des combinaisons bleues avec les alcalis. Ce dernier cas paraît se présenter pour la rose; en effet, si l'on traite par l'acide sulfurique une rose blanchie par l'acide sulfureux, cet acide se trouve expulsé et la rose reprend sa couleur primitive. Le premier cas a lieu dans le blanchiment des étoffes de laine.

Le blanchiment au moyen de l'acide sulfureux se fait dans des chambres particulières, dans lesquelles on place des vases avec du soufre allumé, après y avoir suspendu les étoffes mouillées sur des bâtons, et dont on ferme ensuite avec soin toutes les ouvertures: l'eau avec laquelle on a imbibé les étoffes absorbe l'acide sulfureux produit par la combustion et en favorise l'action sur les étoffes. On emploie des fumigations d'acide sulfureux contre la gale et d'autres maladies de la peau

en arrangeant les appareils de manière que la tête du malade sorte librement et qu'il ne soit pas obligé de respirer de l'acide sulfureux.

L'acide sulfureux n'a qu'une très faible affinité pour les bases. La plupart des acides, par exemple, les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique, le chassent de ses combinaisons; en revanche il expulse l'acide carbonique, de manière qu'on se procure les sulfites par la décomposition des carbonates. Comme on a besoin de beaucoup d'acide sulfureux pour obtenir les sulfites en quantités suffisantes, on décompose l'acide sulfurique avec du bois, dont l'oxigène et l'hydrogène forment de l'eau et dont le carbone prend à l'acide sulfurique un tiers de son oxigène, de manière que tout l'acide sulfurique se décompose et qu'il en résulte de l'acide carboniqne, de l'acide sulfureux et de l'eau. On peut employer le même moyen pour préparer l'acide hyposulfurique. On remplit à moitié de petits copeaux de bois un matras *a* (*fig.* 10) placé dans un bain de sable, et après y avoir versé de l'acide sulfurique, on le ferme avec un bouchon percé de deux trous. Par l'un des trous on fait passer un tube qui conduit les gaz dans un flacon *i* avec de l'eau, d'où ceux-ci se rendent dans un vase plus grand *h* au moyen d'un second tube *f*. Par l'autre trou du bouchon passe un tube *l* recourbé deux fois et terminé en entonnoir, au moyen duquel on introduit l'acide sulfurique qui intercepte la communication avec l'air extérieur. Si par quelque hasard le tube de conduite venait à se boucher, le gaz pourrait sortir par le tube à entonnoir; et si un refroidissement s'opérait dans l'appareil, la liqueur dans laquelle plonge le tube de décharge ne saurait rentrer dans le matras, supposé que la hauteur de ce tube à

partir du niveau du liquide h, c'est-à-dire, de u en f, soit deux fois aussi grande que la distance de la courbure inférieure du tube l à la courbure supérieure : en effet, dès que l'eau s'est élevée assez dans le tube de décharge pour balancer l'acide sulfurique, si la pression vient à diminuer encore dans le matras, l'air extérieur pousse l'acide sulfurique dans le matras et entre par le tube à entonnoir. Comme le succès de l'opération est assuré au moyen d'un tube pareil, on a coutume de l'appeler un tube de sûreté. Sur le bouchon on verse de la bouillie de gypse (du gypse anhydre gâché avec de l'eau) qui, après quelque temps, se solidifie et produit une fermeture parfaitement hermétique. Pour pouvoir verser cette bouillie facilement et en une couche très épaisse autour du bouchon, on roule autour du col du matras une bande de papier qu'on lie solidement, et l'on fait couler la bouillie dans le cornet (*fig.* 11) formé ainsi au-dessus du bouchon; on retire le papier dès que le gypse est devenu solide. Quand le matras a atteint la température convenable, il se développe d'une manière très régulière un mélange d'acide carbonique et d'acide sulfureux. En conduisant ce mélange gazeux dans une dissolution de carbonate de potasse, de carbonate de soude ou de carbonate d'ammoniaque, on détermine la formation de carbonates acides et de sulfites; l'acide sulfureux finit cependant par expulser complètement l'acide carbonique. Comme il en résulte une vive effervescence, on doit conduire le tube de décharge dans un vase en verre spacieux, pour le mettre en contact avec la dissolution des carbonates. Le sulfite de soude cristallisant très bien, peut s'obtenir le plus facilement exempt d'acide sulfurique et s'applique le

mieux à la préparation des combinaisons insolubles dans l'eau.

L'acide sulfureux se combine avec la potasse en deux proportions pour former un sel neutre et un sel acide; mais avec les autres bases il ne produit que des sels neutres. Les sulfites alcalins neutres bleuissent les couleurs végétales rouges. Les sulfites de potasse, de soude et d'ammoniaque sont facilement solubles; les sulfites de baryte, de strontiane et de chaux, comme la plupart des autres sulfites, sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans une dissolution aqueuse d'acide sulfureux; le sulfite de baryte est même un peu soluble dans l'eau. Quelques oxides métalliques, par exemple l'oxide d'or, se réduisent déjà à la température ordinaire au moyen de l'acide sulfureux, qu'ils transforment en acide sulfurique; d'autres, tels que ceux d'argent et de mercure, le font lorsqu'on les échauffe avec cet acide; d'autres, tels que les deutoxides de fer et de cuivre, ne perdent qu'une partie de leur oxigène et se changent en protoxides de fer et de cuivre. Les sulfites n'offrant que peu d'intérêt, il se présentera rarement dans la suite une occasion d'en parler.

III. ACIDE HYPOSULFURIQUE.

Lorsque l'acide sulfureux vient en contact avec un peroxide, celui-ci lui cède une portion de son oxigène et le fait passer à l'état d'acide sulfurique; l'oxide brun de plomb, par exemple, et l'acide sulfureux, donnent du sulfate de plomb neutre.

100 acide sulfureux dont l'oxi. 49,86	=	4391,5 sulfate de pl.	=	124,93 ac. sulfur. dont l'oxig. 74,79
4291,5 perox. de pl. dont l'oxig. 49,86				4266,57 ox. de pl. dont l'oxig. 24,93

Le seul peroxide de manganèse fait une exception sous ce rapport. La quantité d'acide sulfureux à laquelle il abandonne son oxigène est double de celle à laquelle le peroxide de plomb cède la même quantité; de là résulte une combinaison de soufre et d'oxigène, qui tient précisément le milieu entre l'acide sulfurique et l'acide sulfureux.

200 ac. sulfureux dont l'oxigène 99,72	=	477,14 hyposulfate de protoxide de manganèse	=	229,93 ac. hyposulfur. dont l'oxig. 129,65
277,14 perox. de mang. dont l'oxig. 49,86				257,49 protox. mang. dont l'oxig. 29,93

D'après cela, le résultat de la réaction entre l'acide sulfureux et le peroxide de manganèse ne devrait, à proprement parler, consister qu'en hyposulfate de protoxide de manganèse; cependant la décomposition ne se fait jamais tout-à-fait de cette manière : en effet, par des circonstances non encore déterminées convenablement, une portion du peroxide de manganèse qui peut s'élever jusqu'au tiers de la quantité employée se comporte avec l'acide sulfureux à l'instar du peroxide de plomb et donne du sulfate de protoxide de manganèse.

Pour faire réagir l'acide sulfureux sur le peroxide de manganèse, on réduit celui-ci en poudre très fine, on le verse dans un grand vaisseau ouvert, et après l'avoir arrosé d'eau, on fait passer un courant d'acide sulfureux à travers la liqueur; on emploie à cet effet le même appareil qui sert à fabriquer les sulfites (*fig.* 10, p. 76). On

filtre la dissolution du sulfate et de l'hyposulfate de protoxide de manganèse et l'on y ajoute, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, une dissolution de sulfure de barium, dont je décrirai la préparation en traitant du barium. Le soufre se combine avec le manganèse et forme du sulfure de manganèse, qui se précipite comme étant insoluble dans l'eau; le barium s'unit avec l'oxigène du protoxide de manganèse et la baryte formée avec les acides sulfurique et hyposulfurique. Le sulfate de baryte étant insoluble se précipite, et l'hyposulfate de baryte reste en dissolution. On évapore la liqueur séparée par la filtration des composés insolubles, et l'on en retire l'hyposulfate de baryte au moyen de la cristallisation. Pour extraire l'acide hyposulfurique de l'hyposulfate de baryte on ajoute 18 $^3/_4$ parties d'acide sulfurique à 100 parties de sel dissous dans l'eau, car cette quantité d'acide sulfurique suffit précisément pour former avec la baryte du sulfate de baryte, lequel étant insoluble dans l'eau comme dans les acides, se sépare par la filtration de l'acide hyposulfurique dissous. Par l'évaporation au-dessous de la cloche d'une pompe pneumatique, on peut amener la dissolution de l'acide hyposulfurique à une pesanteur spécifique de 1,347; cette dissolution forme un liquide incolore, que ni le chlore ni l'acide nitrique ne peuvent transformer en acide sulfurique.

On obtient les hyposulfates en ajoutant un sulfate dissous à une dissolution d'hyposulfate de baryte tant qu'il se forme encore un précipité; il se dépose du sulfate de baryte et l'on retire l'hyposulfate dissous en concentrant et faisant cristalliser la liqueur. Veut-on combiner avec l'acide hyposulfurique une base dont le sulfate est inso-

luble ou peu soluble, par exemple, la strontiane, l'oxide d'argent ou l'oxide de plomb, on commence par précipiter la baryte de l'hyposulfate au moyen de l'acide sulfurique et l'on fait dissoudre la base libre ou carbonatée dans l'acide hyposulfurique, qui reste en dissolution. Les alcalis et les terres alcalines ne forment avec l'acide hyposulfurique que des sels neutres qui n'altèrent point les couleurs végétales. Tous les hyposulfates se dissolvent aisément dans l'eau, et on peut les obtenir tous, à quelques exceptions près, en beaux cristaux faciles à déterminer. Cette propriété les rendant importans pour la cristallographie, j'aurai à y revenir, mais uniquement afin d'en traiter sous ce rapport.

IV. ACIDE HYPOSULFUREUX.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfite de soude cristallisé ou de tout autre sulfite avec un excès de soufre jusqu'à ce que celui-ci entre en fusion, l'acide sulfureux, en absorbant du soufre, s'est converti en un acide nouveau qu'on nomme acide hyposulfureux, et dont les combinaisons avec les alcalis ou avec les terres alcalines n'altèrent pas les couleurs végétales. On peut facilement obtenir l'hyposulfite de soude sous forme de cristaux en faisant dissoudre au moyen d'un peu d'eau et cristalliser le résidu de l'évaporation du sulfite de soude dissous avec du soufre. L'acide hyposulfureux ne peut être isolé de ses combinaisons sans qu'il se décompose; si l'on ajoute un acide plus fort, par exemple, de l'acide hydrochlorique ou de l'acide sulfurique à un hyposulfite, la dissolution reste à la vérité claire pendant quelques instans, mais elle ne tarde pas à se trou-

bler : du soufre se dépose, et de l'acide sulfureux, qu'on reconnaît aussitôt à son odeur, se dégage. Les acides carbonique et sulfureux ne décomposent point les hyposulfites.

Dans différentes occasions l'acide sulfureux se forme d'une manière tellement intéressante que je crois devoir rapporter les phénomènes les plus importans qui s'y opèrent.

Un petit morceau de zinc qu'on met dans de l'acide sulfureux aqueux, s'y dissout sans dégagement de gaz. Si l'on ajoute de l'acide hydrochlorique à cette dissolution, il se sépare du soufre, ce qui prouve que de l'hyposulfite de zinc s'était formé. En évaporant la dissolution on obtient des cristaux de sulfite de zinc qui était tenu en dissolution par l'acide sulfureux, et l'hyposulfite de zinc reste dissous; lors de la dissolution du zinc il se forme par conséquent du sulfite et de l'hyposulfite d'oxide de zinc, notamment dans un rapport tel que l'un et l'autre sels contiennent la même quantité d'oxide de zinc.

100 zinc	=	137,07 hyposulfite d'oxide de zinc.	=	62,4 oxide de zinc dont l'oxig. 12,4 74,67 ac. hyposulfureux dont l'oxigène 24,8
149,2 ac. sulf. d. l'oxig. 74,55		112,13 sulf. d'ox. de zinc	=	62,4 oxide de zinc dont l'oxig. 12,4 49,73 ac. sulfureux dont l'oxigène 24,8

Une dissolution de sulfure de sodium, de potassium, de barium ou de strontium, qu'on expose à l'air libre, se combine avec l'oxigène atmosphérique : le soufre forme de l'acide hyposulfureux et les métaux s'oxident; la moitié de l'oxide se combine avec l'acide hyposulfureux et l'autre moitié, d'abord libre dans la dissolution,

attire peu à peu l'acide carbonique de l'air et se transforme en carbonate.

Si l'on fait bouillir de la potasse, de la soude, de la lithine, de la baryte, de la strontiane ou de la chaux, avec un excès de soufre, il s'opère une décomposition. L'oxide métallique se divise en trois parties, dont deux abandonnent de l'oxigène au soufre, pour le convertir en acide hyposulfureux qui, en se combinant avec la troisième partie, produit un sel neutre; le métal mis à nu s'unit avec du soufre et forme le plus haut degré de sulfuration, lequel, pour le potassium, contient cinq fois plus de soufre que le plus bas degré de sulfuration correspondant à l'oxide.

100 soufre	49,414 hyposulf. de potasse =	24,944 ac. hyposulf. =	16,666 soufre.	
			8,279 oxigène.	
		24,47 potasse =	20,331 potassium.	
			4,139 oxigène.	
73,42 pot.	123,995 sulfure de potassium =	40,661 potassium.		
		83,333 soufre.		

Lorsque l'air atmosphérique accède librement à une dissolution aqueuse de cette combinaison, il se dépose du soufre et la dissolution finit par ne plus contenir qu'un hyposulfite; lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux à travers une dissolution de cette combinaison, celle-ci absorbe le gaz jusqu'à ce que le sulfure métallique se soit transformé en hyposulfite.

Presque tous les hyposulfites sont très solubles dans l'eau; il n'y a que l'hyposulfite de baryte qui s'y dissolve peu. L'hyposulfite de potasse forme des sels doubles avec beaucoup d'hyposulfites, par exemple, avec l'hyposulfite d'oxide d'argent. Seul, l'hyposulfite d'oxide

d'argent se décompose en acide sulfurique et en sulfure d'argent, surtout lorsqu'on emploie une légère chaleur; quelques autres sels métalliques éprouvent une décomposition semblable.

COMPOSITION DES ACIDES DU SOUFRE ET DE LEURS SELS.

En traitant du plomb, j'exposerai la manière de se procurer de l'oxide de plomb pur; en réduisant cet oxide au moyen de l'hydrogène, d'après une méthode que j'ai déjà rapportée précédemment (p. 28, t. 1), on trouve que 100 parties de plomb y sont combinées avec 7,725 parties d'oxigène; lorsqu'après avoir ajouté un excès d'acide sulfurique à de l'oxide de plomb pur, on calcine toute la masse au rouge, l'acide qui n'était pas combiné chimiquement avec l'oxide de plomb se dégage. 107,725 parties d'oxide de plomb arrosées d'acide sulfurique donnent, après la calcination, 146,44 parties de sulfate d'oxide de plomb, lesquelles contiennent par conséquent 38,715 parties d'acide sulfurique. Si l'on prend maintenant une quantité pesée de sulfure de plomb et qu'on l'oxide avec de l'acide nitrique fumant, ce sulfure se change en sulfate de plomb neutre qu'on fait rougir pour le peser. En retranchant le poids du sulfure de plomb employé hors de celui du sulfate d'oxide de plomb, on obtient la quantité de l'oxigène absorbé par le plomb et le soufre. Au moyen de cette expérience, on trouve que pour former 146,44 parties de sulfate de plomb, il faut 115,54 parties de sulfure de plomb, lesquelles absorbent par conséquent (146,44 — 115,54) 30,90 parties d'oxigène, dont 7,725 parties constituent avec 100 parties de plomb de l'oxide de plomb et les 23,175 restantes avec 15,54 parties de soufre de l'acide sulfurique. De là on déduira par un calcul fort simple

la quantité d'oxigène qui se combine avec 100 parties de soufre, celle qui se trouve dans 100 parties d'acide sulfurique, et le rapport entre l'oxigène de l'acide et l'oxigène de la base dans les sulfates neutres.

15,54 : 23,175 : : 100 : 149,136
38,715 : 23,175 : : 100 : 59,87
7,725 : 23,175 : : 1 : 3.

Dans les sels acides et basiques, on a déterminé la quantité de l'acide sulfurique en le combinant avec de la baryte. Le sulfate de baryte est formé de 34,37 parties d'acide sulfurique et de 65,63 parties de baryte; je rapporterai la manière dont on a trouvé sa composition en traitant du barium.

Si l'on verse de l'acide nitrique fumant sur du sulfite de baryte, l'acide sulfureux en absorbant de l'oxigène passe à l'état d'acide sulfurique; la quantité de celui-ci est précisément suffisante pour former la combinaison neutre avec la baryte. En déterminant ce que le sulfite de baryte gagne en poids par sa transformation en sulfate de baryte, on obtient la quantité d'oxigène nécessaire pour changer l'acide sulfureux en acide sulfurique, et l'on trouve que cette quantité équivaut à la moitié de l'oxigène déjà contenu dans l'acide sulfureux.

100 sulfite de baryte.	107,365 sulfate de bar.	70,46 baryte	dont l'ox.	7,365.
Acide nitrique.		36,90 ac. sulf.	»	22, 09.

Il résulte en même temps de cette expérience que dans les sulfites neutres l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 1 : 2. La pesanteur spécifique de l'acide sulfureux s'accorde également avec ce résultat, en considérant que cette pesanteur spécifique est un peu trop forte, parce qu'à la température où on l'a déterminée,

le gaz acide sulfureux ne suit pas exactement la loi de Mariotte (p. 193, t. 1). En effet, on a trouvé 2,247 pour cette pesanteur spécifique; elle devrait s'élever à 2,2116 si le gaz oxigène ne changeait pas de volume en se combinant avec la quantité de soufre déterminée plus haut. Des expériences directes sur la combustion du soufre dans l'oxigène conduisent également au même résultat. On se sert à cet effet d'une combinaison de soufre et de mercure, qu'on appelle cinabre, qu'on introduit dans le gaz oxigène comme le potassium dans le gaz protoxide d'azote (*fig.* 5, p. 53) et qu'on y peut échauffer beaucoup plus fortement que le soufre élémentaire, sans la volatiliser. Dans cette expérience le soufre se combine avec l'oxigène pour former de l'acide sulfureux et le mercure se sépare à l'état métallique. 100 volumes d'oxigène ont donné, à la température ordinaire, 97 volumes d'acide sulfureux; en faisant la même expérience à une température de 40° on retirerait 100 volumes d'acide sulfureux de 100 volumes d'oxigène, puisqu'à cette température l'acide sulfureux est déjà soumis à la loi de Mariotte.

Plusieurs sulfates se décomposent à une forte chaleur rouge, par exemple le sulfate de deutoxide de cuivre, en deutoxide de cuivre, qui reste, et en oxigène et acide sulfureux, qui se dégagent. Lorsqu'après avoir recueilli le mélange sur du mercure on y introduit un peu d'hydrate de potasse, sur 3 parties du mélange gazeux, 2 consistant en acide sulfureux sont absorbées, et 1 partie de gaz oxigène reste.

Lorsqu'on fait rougir au feu de l'hyposulfate de baryte, il se dégage de l'acide sulfureux et il reste du sulfate de baryte.

100 hyp. de bar.	78,42 sulf. de bar.	51,45 baryte dont l'oxigène	5,38
		26,97 ac. sulf. dont l'oxigène	16,14
		dont le soufre	10,83
	21,58 acide sulfur.	dont l'oxigène	10,76.
		dont le soufre	10,83.

L'acide hyposulfurique contient par conséquent 26,97 parties d'oxigène sur 21,66 de soufre, ou 124,28 parties d'oxigène sur 100 de soufre, et les hyposulfates neutres sont composés de manière que l'oxigène de l'acide est à l'oxigène de la base comme 1 : 5. Ce résultat se confirme encore par l'oxidation de l'hyposulfate de baryte au moyen de l'acide nitrique. Une portion de l'acide sulfurique produit reste avec la baryte à l'état de combinaison insoluble, l'autre moitié se dissout dans l'eau qu'on y verse, et peut être dissociée par la filtration d'avec le sel insoluble et précipitée ensuite par la baryte. La quantité d'acide sulfurique obtenue d'abord pèse exactement autant que l'autre.

Les sulfites neutres se transformant en hyposulfites par la simple absorption d'une plus grande quantité de soufre, pour trouver la composition de ceux-ci, on n'a qu'à déterminer la quantité du soufre absorbé. En oxidant de l'hyposulfite de baryte au moyen de l'acide nitrique et déterminant ensuite la quantité d'acide sulfurique comme pour l'hyposulfate de baryte, on trouve que l'acide sulfurique qui reste combiné avec la baryte est égal en quantité à celui qui se dissout dans la liqueur, et que par conséquent il s'est formé, pour la même quantité de baryte, deux fois autant d'acide sulfurique que par l'oxidation du sulfite de baryte. Par conséquent l'acide sulfureux, en passant à l'état d'acide hyposulfureux, s'approprie encore une fois autant de soufre qu'il en contient, et renferme alors 100 parties de soufre

et 49,71 parties d'oxigène. Les sulfites neutres se transformant en hyposulfites par cela seul qu'ils se combinent avec du soufre, l'oxigène de l'acide dans ces derniers sels est à celui de la base comme 2 : 1.

Il suit de la pesanteur spécifique de la vapeur du soufre que

1/3 mes. de vap. de souf.	+ 3 mes. de gaz oxig.	=	2 mes. v. d'ac. sulfurique,
1/3 »	+ 2 1/2 »	=	acide hyposulfurique,
1/3 »	+ 2 »	=	2 mes. gaz acide sulfureux,
1/3 »	+ 1 »	=	acide hyposulfureux,

III. SÉLÉNIUM ET OXIGÈNE.

1. *Acide sélénieux* = 100 sélénium + 40,436 oxigène.
2. *Acide sélénique* = » + 60,654 »

I. ACIDE SÉLÉNIEUX.

Lorsqu'on échauffe du sélénium dans un tube ouvert, il s'enflamme et de l'acide sélénieux se dépose en cristaux contre les parties les plus froides du tube. La manière la plus facile d'obtenir cet acide consiste à verser de l'acide nitrique sur du sélénium et à élever la température; une addition d'acide hydrochlorique accélère l'opération. Lorsqu'on évapore la dissolution, l'acide sélénieux reste sous forme d'une masse blanche qui, par une chaleur plus forte, se laisse sublimer sans entrer en fusion ; sa vapeur a tout-à-fait la couleur verte jaunâtre du gaz chlore et il se dépose en longs prismes contre les parties froides de l'appareil. Ces cristaux sont exempts d'eau, attirent promptement l'humidité de l'air et s'y

combinent sans se liquéfier. L'acide sélénieux se dissout très facilement dans l'eau.

Plusieurs métaux, par exemple, le zinc ou le fer, précipitent l'acide sélénieux de ses dissolutions en le dépouillant de son oxigène. L'acide sulfureux réduit l'acide sélénieux avec la plus grande facilité. On ajoute d'abord de l'acide hydrochlorique et ensuite du sulfite d'ammoniaque ou de soude à sa dissolution ou à celle d'un sélénite; l'acide sulfureux expulsé se convertit en acide sulfurique, et le sélénium se sépare de la liqueur froide en un dépôt rouge foncé, qui paraît presque noir, si l'on fait chauffer et bouillir la liqueur pour agglutiner le sélénium. Le sélénium n'est complètement précipité que par l'ébullition. La pesanteur spécifique de la vapeur d'acide sélénieux ayant été trouvée égale à 4,0, une mesure de cette vapeur contient une mesure de gaz oxigène.

L'acide sélénieux a une grande affinité pour les bases : il enlève les oxides d'argent et de plomb à l'acide nitrique; cependant il le cède sous ce rapport à l'acide sulfurique. Il se combine en trois proportions différentes avec les alcalis en produisant un sel neutre et deux sels acides. Avec les terres alcalines il forme un sel neutre et un sel acide, qui sont tous deux solubles dans l'eau. Le sélénite acide de soude cristallise très bien, ce qui n'est pas le cas pour les autres sélénites. Avec la plupart des autres oxides métalliques, par exemple, avec les oxides de plomb et d'argent, il ne donne qu'une combinaison neutre, mais avec le deutoxide de cuivre il forme en outre un sel basique. Ces sels s'obtiennent en ajoutant l'acide sélénieux aux bases elles-mêmes ou à leurs carbonates; les sélénites insolubles se préparent le plus

facilement en précipitant les dissolutions des différens sels par un sélénite alcalin dissous. La plupart de ces sélénites neutres, par exemple ceux des terres, sont insolubles; les sélénites acides sont solubles. Dans les sels neutres l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 2, dans les sels acides comme 1 : 4 et dans la seconde série des sels acides formés par les alcalis, comme 1 : 8. Le sélénite d'ammoniaque se décompose par la caléfaction en sélénium, en eau et en gaz azote, avec dégagement d'ammoniaque.

II. ACIDE SÉLÉNIQUE.

L'acide sélénique ne se forme qu'en calcinant au rouge le sélénium ou ses composés avec des nitrates, particulièrement avec les nitrates de potasse ou de soude; l'acide nitrique abandonne au sélénium une partie de son oxigène, et l'affinité de la potasse ou de la soude pour l'acide sélénique qui se forme détermine la production de ce plus haut degré d'oxidation. Pour l'obtenir à l'état de pureté on fait dissoudre du sélénium dans l'acide nitrique, dont on emploie un excès, et afin de séparer toute trace d'acide sulfurique, on ajoute du chlorure de barium à la dissolution de l'acide sélénieux; ensuite on sature la liqueur avec du carbonate de soude qui doit être exempt d'acide sulfurique. On évapore alors la dissolution à siccité, on fait fondre les sélénite et nitrate de soude ainsi obtenus au-dessus de la lampe à esprit-de-vin dans un vase en porcelaine, et l'on sépare le séléniate de soude au moyen de la cristallisation. On redissout le séléniate de soude, on le fait cristalliser encore une fois, et alors il est parfaitement pur; pour en

extraire l'acide sélénique, on le précipite avec du nitrate d'oxide de plomb. Après avoir bien lavé le séléniate d'oxide de plomb, qui est tout aussi insoluble dans l'eau que le sulfate, on l'arrose avec de l'eau et on le décompose à l'aide d'un courant de gaz hydrogène sulfuré qui convertit l'oxide de plomb en sulfure de plomb sans attaquer l'acide sélénique; on filtre et l'on concentre la liqueur qui tient l'acide sélénique en dissolution, afin d'expulser l'hydrogène sulfuré, si elle en renferme un peu. On reconnaît facilement qu'elle est exempte de principes fixes en ce qu'elle se volatilise sans résidu; elle ne contient point d'acide sulfurique, si le chlorure de barium n'y occasione pas de précipité, après qu'elle a été traitée à l'ébullition par l'acide hydrochlorique; renferme-t-elle de l'acide nitrique, la concentration l'en débarrasse.

L'acide sélénique obtenu par la concentration de cette liqueur, est un liquide parfaitement incolore qu'on peut échauffer jusqu'à 280° c. sans qu'il se décompose d'une manière notable. La décomposition commence au-delà de cette température et se fait très violemment à 290° c.; les produits de cette décomposition sont de de l'oxigène et de l'acide sélénieux. De l'acide sélénique échauffé jusqu'à 165° c. a une pesanteur spécifique de 2,524, échauffé jusqu'à 267° il en a une de 2,60, et jusqu'à 280°, une de 2,625; celui-ci contient cependant déja un peu d'acide sélénieux. L'acide sélénique, tel qu'on l'obtient d'après la méthode indiquée, est aqueux, mais la quantité de l'eau est difficile à déterminer; il commence déjà à se décomposer un peu, au-dessous de 280°. L'acide qui avait été échauffé au-delà de ce point, et dont on avait défalqué le contenu en acide

sélénieux, renfermait 84,21 parties d'acide sélénieux et 15,75 parties d'eau ; si l'oxigène de l'eau est à celui de l'acide comme 1 : 3, 100 parties d'acide aqueux contiennent 87,62 parties d'acide anhydre et 12,28 parties d'eau. Nul doute que l'acide sélénique ne se décompose déjà avant d'avoir perdu les dernières portions de l'eau appartenant à cette combinaison et ne se comporte comme le ferait l'acide sulfurique, si cet acide se décomposait déjà à 280°, au lieu de perdre seulement à 326° assez d'eau, pour qu'il en résulte un acide aqueux composé d'une manière analogue aux sulfates neutres.

L'acide sélénique a une grande affinité pour l'eau, et s'y échauffe aussi fortement que l'acide sulfurique. Il se comporte comme l'acide sulfurique à l'égard de l'hydrogène sulfuré; il n'en est point décomposé. C'est pourquoi l'on peut se servir de l'hydrogène sulfuré pour le séparer de ses combinaisons avec l'oxide de plomb, ou mieux, de sa combinaison cristallisée et soluble dans l'eau avec le deutoxide de cuivre. Il se comporte d'une manière particulière avec l'acide hydrochlorique; traité à l'ébullition par cet acide, il donne lieu à un développement d'acide sélénieux et de chlore, et l'acide hydrochlorique mêlé d'acide sélénique se comporte comme un mélange d'acide nitrique et d'acide hydrochlorique; l'un et l'autre possèdent la propriété de dissoudre l'or et le platine. L'acide sélénique dissout le zinc et le fer avec dégagement de gaz hydrogène, et le cuivre avec développement d'acide sélénieux; il dissout également l'or mais pas le platine. L'acide sulfureux n'exerce absolument aucune action sur l'acide sélénique tandis qu'il réduit avec facilité le degré inférieur d'oxigénation Veut-on d'après cela extraire le sélénium d'une liqueur

contenant de l'acide sélénique, il faut d'abord la faire bouillir avec de l'acide hydrochlorique et ensuite la traiter par l'acide sulfureux.

L'acide sélénique ne le cède un peu en affinité pour les bases qu'au seul acide sulfurique, de sorte que, par exemple, le séléniate de baryte n'est pas décomposé complètement par cet acide; il appartient par conséquent aux acides les plus forts.

Ce qui a donné une importance particulière à l'acide sélénique et à ses sels, c'est qu'ils sont composés dans les mêmes proportions que l'acide sulfurique et les sulfates, de sorte que pour chaque sulfate il existe un séléniate correspondant. En outre les séléniates ont un tel degré de ressemblance avec les sulfates, quant à leurs propriétés, par exemple, quant à leur solubilité dans l'eau, que, seulement à quelques modifications peu essentielles près, ils présentent la répétition de tous les phénomènes opérés par les sulfates. Chaque séléniate a encore la même forme cristalline que le sulfate correspondant, au point que ces sels offrent la preuve la plus évidente, que des formes cristallines pareilles indiquent une composition dans les mêmes rapports. Ayant observé que les séléniate et sulfate de potasse, par exemple, ont la même forme cristalline, on pouvait conclure que dans le séléniate l'oxigène de la postasse est à l'oxigène de l'acide comme dans le sulfate, c'est à-dire comme 1 : 3 et que l'acide contient trois proportions d'oxigène. On pouvait indiquer d'avance les sels qui sont susceptibles de cristallisation et la forme qu'ils affectent, la préparation même des sels confirmait chaque fois ce qu'on avait présumé. Les séléniates offrant sous ce rapport un intérêt particulier, j'y reviendrai dans la partie de cet ou-

vrage qui est consacrée à la physique et où je traiterai de la connexion entre la forme cristalline et la composition des corps. On nomme isomorphes les substances qui ont la même forme cristalline.

Outre les acides sélénique et sélénieux, il existe un autre degré d'oxigénation du sélénium, qui est l'oxide de sélénium et qui se forme avec l'acide sélénieux lors de la caléfaction du sélénium dans l'air atmosphérique. L'odeur particulière de radis que le sélénium répand dans cette circonstance est due à l'oxide dont il s'agit. Il est gazeux; agité avec de l'eau, il se dissout en petite quantité et lui communique son odeur de radis; il ne se combine ni avec les acides ni avec les bases.

COMPOSITION DES ACIDES DU SÉLÉNIUM ET DE LEURS SELS.

100 parties de sélénium traitées par un excès de chlore donnent 279 parties de chlorure de sélénium; en y ajoutant de l'eau on n'obtient que de l'acide sélénieux et de l'acide hydrochlorique, et l'on en déduit, au moyen d'un calcul rapporté précédemment (p. 71, t. 1), que 100 parties de sélénium se combinent avec 40,436 parties d'oxigène. En déterminant la baryte au moyen de l'acide sulfurique dans le sélénite neutre de baryte, on trouve que l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 2.

En faisant bouillir du séléniate de soude anhydre avec de l'acide hydrochlorique, et décomposant par du sulfite d'ammoniaque l'acide sélénieux qui en résulte, on obtient le sélénium à l'état élémentaire. En évaporant la liqueur filtrée, après y avoir ajouté un peu d'acide sulfurique, et faisant rougir le résidu, on obtient du sulfate de soude dont on connaît le contenu en soude,

en vertu d'autres expériences, ce que la soude et le sélénium pèsent moins que le sel employé représente le poids de l'oxigène qui, uni au sélénium, formait de l'acide sélénique. Au moyen d'une telle expérience on a trouvé que 100 parties de sélénium se combinent avec 60,6 parties d'oxigène, et que l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 3. Dans l'acide sélénieux et l'acide sélénique les quantités d'oxigène unies à la même quantité de sélénium sont donc entre elles comme 2 : 3.

IV. PHOSPHORE ET OXIGÈNE.

1. *Acide phosphorique* =	100 *phosphore*	+	127,45	*oxig.*
2. *Acide phosphoreux* =	» »	+	76,470	»
3. *Ac. hypophosphoreux* =	» »	+	25,490	»
4. *Oxide de phosphore* =	» »	+	16,993	»

I. ACIDE PHOSPHORIQUE.

Qu'on prenne un long tube ouvert par les deux bouts, qu'on y introduise un petit morceau de phosphore près de l'un des bouts, et qu'on fasse brûler ce corps de manière que l'air puisse continuellement traverser le tube, il se déposera contre les parois du tube une masse blanche, semblable à une toile d'araignée, et susceptible, si l'air a été parfaitement sec, d'être chassée par la sublimation d'un endroit à l'autre. Cette substance blanche est de l'acide phosphorique ou de l'acide phosphoreux anhydre, suivant que l'air atmosphérique ou le phosphore a été en excès. Agité avec l'eau, cet acide phosphorique anhydre développe une très grande chaleur et produit un frémissement analogue à celui qui se fait lors de l'immersion d'un fer rouge; en même temps

l'acide se combine chimiquement avec l'eau. Les moyens ordinaires de préparer l'acide phosphorique donnent toujours cet hydrate.

L'acide phosphorique s'obtient dans l'état de plus grande pureté en oxidant du phosphore au moyen de l'acide nitrique; on emploie à cet effet un acide étendu formé en ajoutant 4 parties d'eau à une partie d'acide nitrique d'une densité de 1,5. On verse cet acide étendu dans une cornue qu'on échauffe au moyen du bain de sable; on projette le phosphore petit à petit par la tubulure dans la cornue. L'acide nitrique se décompose, du deutoxide d'azote se dégage et une portion de l'acide passe avec un peu de phosphore dans le récipient; de temps à autre on recohobe. Dès que le phosphore est oxidé complètement, on évapore l'acide dilué dans une capsule de platine et on l'y fait rougir afin d'éliminer tout l'acide nitrique. Cet acide phosphorique aqueux se volatilise intégralement à une forte chaleur rouge; fondu, il coule comme de l'huile et forme par le refroidissement un verre clair et incolore qui attire l'humidité de l'air et se dissout facilement dans l'eau. Dans l'état fondu, il contient vraisemblablement 11,2 pour cent d'eau, de sorte que l'oxigène de l'eau y est à celui de l'acide phosphorique comme 1 : 5. Lorsqu'on laisse l'acide phosphorique vitrifié attirer lentement l'humidité de l'air, il arrive un moment où, dans la liqueur sirupeuse, se forment de gros cristaux dont on ne connaît pas encore le contenu en eau.

L'acide phosphorique, qu'on fait fondre dans des creusets ordinaires ou dans des vases en porcelaine ou en verre, agit sur eux en les décomposant; dès lors il ne donne plus de verre clair en se refroidissant, et lorsqu'on le

fait dissoudre dans l'eau, il se sépare de la silice. Si les impuretés sont considérables, il ne se liquifie plus à l'air et ne se dissout plus non plus dans l'eau, puisqu'alors des phosphates acides se sont formés; la même chose arrive, lorsque l'acide phosphorique contient de la chaux.

Un acide phosphorique, non complètement pur, s'obtient des os calcinés qui contiennent 4/5 de leur poids de phosphate de chaux. A cet effet on laisse digérer pendant un jour une partie d'os calcinés avec 3/5 partie d'acide sulfurique étendu de 10 parties d'eau; par ce moyen il se forme du sulfate de chaux, dont une partie exige 240 parties d'eau pour se dissoudre, et du phosphate acide de chaux, qui est très soluble dans l'eau et qu'on sépare par la filtration d'avec le sulfate de chaux non dissous. On ajoute alors de l'ammoniaque à la dissolution, la chaux se précipite intégralement à l'état de phosphate basique insoluble, et du phosphate d'ammoniaque avec un peu de sulfate de même base restent en dissolution. En évaporant celle-ci à siccité et calcinant les sels au rouge, le sulfate d'ammoniaque est expulsé et le phosphate se décompose en ammoniaque qui se dégage et en acide phosphorique qui reste.

L'acide phosphorique a une grande affinité pour les bases. A la température ordinaire il le cède à la vérité sous ce rapport aux acides sulfurique, hydrochlorique et nitrique; mais à une température élevée il expulse ceux-ci comme étant plus difficiles à volatiliser. Il se combine au moins en trois proportions différentes avec les bases en donnant des sels neutres, acides et basiques; dans les sels acides le rapport entre l'oxigène de l'acide et celui de la base est comme 5 : 1; dans les sels basiques

ce rapport est comme 5:3 et dans les sels neutres comme 5:2. Les sels neutres transforment en bleu les couleurs végétales rouges, et les sels acides rougissent les couleurs végétales bleues.

L'acide phosphorique et les phosphates présentent d'une manière fort intéressante un phénomène dont j'ai déjà parlé avec détail (p. 5), savoir, qu'une même combinaison chimique peut posséder des propriétés différentes sous le rapport tant physique que chimique, suivant qu'on l'a préparée ou traitée d'une façon ou d'une autre.

Du nitrate d'oxide d'argent qu'on verse dans une dissolution d'acide phosphorique récemment calciné fait naître un précipité blanc; mais lorsqu'on se sert d'une dissolution formée depuis long-temps, le précipité, qui d'ailleurs n'apparaît qu'au moyen d'une addition d'ammoniaque, est jaune. La première dissolution produit, à l'instar de beaucoup d'autres acides, un abondant précipité dans une dissolution de blanc d'œuf; l'autre n'y opère absolument aucun trouble. Les phosphates calcinés au rouge, par exemple le phosphate de soude, précipitent en blanc le nitrate d'oxide d'argent; non calcinés, c'est-à-dire préparés en saturant la base avec l'acide phosphorique, ils y développent au contraire un précipité jaune. On peut faire chauffer et rougir le phosphate de soude dans une cornue, afin d'empêcher l'accès de l'air et de recueillir les gaz qui pourraient se dégager ; on trouve alors qu'il se change sans perte ni surcharge en un sel, qui étant dissous dans l'eau se prend sans résidu, lorsqu'on abandonne la liqueur à l'évaporation, en cristaux dont la forme diffère entièrement de celle du sel employé précédemment. Les

cristaux ne s'effleurissent pas à l'air; l'oxigène de la soude y est à celui de l'eau de cristallisation comme 1 : 5, au lieu que dans le sel non calciné ce rapport est comme 1 : 10 ou comme 1 : 6. Ces propriétés du phosphate de soude calciné fournissent le moyen de constater avec facilité, même pour les phosphates insolubles dans l'eau, si l'acide phosphorique que contiennent ces sels correspond à celui du phosphate de soude avant ou après la calcination. A cet effet on fait bouillir les sels insolubles avec du carbonate de soude; il reste alors un carbonate insoluble et du phosphate de soude se trouve dans la dissolution. On s'assure ainsi que les précipités produits par les phosphates alcalins calcinés dans les dissolutions des sels de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, d'oxide de zinc, d'oxide d'argent, etc., contiennent le même acide phosphorique que le phosphate de soude rougi au feu; et qu'au contraire les précipités obtenus au moyen des phosphates non calcinés procurent, par un traitement semblable, le phosphate de soude ordinaire.

On voit par là que l'acide phosphorique forme, soit avec l'eau, soit avec les bases, deux séries de sels composés absolument de la même manière, mais jouissant de propriétés différentes; c'est pour cette raison qu'on a désigné par le nom d'acide paraphosphorique la modification de l'acide phosphorique dont les propriétés lui sont restituées au moyen de la calcination de ses sels, et généralement par le nom de substances isomères (ἴσος égal, μέρος partie) celles qui déploient des propriétés différentes quoique ayant la même composition. En traitant des tartrates et des racémates ainsi que des silicates considérés avant et après la calcination j'aurai

à rapporter deux séries de combinaisons semblables. Les silicates montrent d'une manière très claire combien la calcination exalte l'affinité de la base pour l'acide : les silicates préparés par la voie humide se laissent décomposer par les acides les plus faibles, tandis que l'acide sulfurique lui-même n'attaque pas un grand nombre de ces sels quand on les a fait chauffer au rouge. De même l'affinité de l'acide phosphorique pour les bases est plus grande après qu'avant la calcination. Lorsqu'on ajoute une dissolution d'acide phosphorique récemment chauffé au rouge à celle du nitrate d'argent neutre, il se forme un précipité blanc de phosphate d'oxide d'argent; une dissolution d'acide phosphorique ordinaire n'y produit au contraire aucun précipité. A cause de sa plus grande affinité pour les bases l'acide paraphosphorique donne plus facilement des sels neutres que l'acide phosphorique; de même que les bases fortes, par exemple les alcalis, forment en général avec les acides, tels que l'acide sulfurique, des sels neutres et acides, et que les bases faibles, par exemple les deutoxides de cuivre et de fer ou l'alumine, produisent au contraire avec les acides des sels neutres et basiques. On peut transformer l'acide paraphosphorique en acide phosphorique en le saturant avec une base; le seul oxide d'argent fait exception à cet égard. L'acide paraphosphorique préparé par la calcination de l'acide phosphorique donne le phosphate de soude ordinaire lorsqu'on le sature au moyen de la soude. La dissolution de l'acide paraphosphorique éliminé par l'acide sulfurique du paraphosphate de baryte ou du paraphosphate d'oxide de plomb précipite le blanc d'œuf et donne une combinaison blanche avec l'oxide d'argent; saturée avec

de la soude, la dissolution produit au contraire du phosphate de soude ordinaire.

Le paraphosphate de soude est le seul paraphosphate qu'on ait obtenu cristallisé; il ne paraît pas former de sel double avec l'ammoniaque. Les paraphosphates acides de potasse et de chaux sont complètement insolubles dans l'eau.

J'ai déjà rapporté dans une autre occasion (p. 5) la cause de la différence entre les acides paraphosphorique et phosphorique; je me bornerai ici à rendre encore une fois attentif à une observation qu'on a faite sur quelques substances isomères, par exemple, sur l'antimoniate de deutoxide de cuivre. Ce sel préparé par la voie humide se laisse décomposer par des acides faibles. Lorsqu'on l'échauffe en vase parfaitement clos il arrive un moment où il commence à rougir en un point, et de là le feu se propage sur toute la masse, de la même manière que se fait la combustion d'un corps qui entre en combinaison avec l'oxigène. Après cette ignition, qui n'a ni augmenté ni diminué le poids du sel, l'affinité de l'acide phosphorique pour le deutoxide de cuivre se trouve tellement accrue que les acides les plus forts ne peuvent plus détruire leur combinaison. On voit éclater une combustion semblable lors de la caléfaction du phosphate de magnésie au moment où ce sel se transforme en paraphosphate. Le développement de calorique et de lumière paraît d'après cela résulter d'une combinaison plus intime entre les principes constituans.

II. ACIDE PHOSPHOREUX.

L'acide phosphoreux s'obtient à l'état anhydre en

prenant un tube de 10 pouces de long, recourbé et effilé à l'un des bouts et y introduisant près de l'ouverture effilée un petit morceau de phosphore qu'on échauffe jusqu'à ce qu'il prenne feu ; comme il y a un excès de phosphore relativement à la petite quantité d'air qui peut affluer par l'ouverture étroite, il se forme de l'acide phosphoreux, qui, entraîné par un courant d'air un peu rapide, se dépose sous forme farineuse contre les parties supérieures du tube. On doit échauffer le phosphore de temps à autre quand il cesse de brûler. L'acide phosphoreux anhydre se laisse sublimer d'un endroit à l'autre et se dissout facilement dans l'eau; il s'enflamme à l'air et se convertit en acide phosphorique.

On obtient l'acide phosphoreux combiné avec l'eau en versant par petites portions du chlorure de phosphore dans ce liquide; il se forme en même temps de l'acide hydrochlorique dont la majeure partie se dégage à l'état de gaz et dont le reste s'échappe quand on concentre la dissolution aqueuse d'acide phosphoreux jusqu'à la consistance de sirop. En soumettant cet acide concentré à une évaporation ultérieure, mais très lente, on obtient des cristaux formés d'acide phosphoreux et d'eau ; par la caléfaction ce corps se décompose de telle sorte qu'il se dégage du gaz hydrogène phosphoré, et qu'il se forme de l'acide phosphorique, lequel résulte tant de ce qu'une portion d'acide phosphoreux se combine avec l'oxigène de l'eau décomposée, que de ce qu'une autre portion d'acide phosphoreux abandonne du phosphore.

L'acide phosphoreux, surtout celui qui est dilué, attire facilement l'oxigène de l'air et se convertit en

acide phosphorique; de même il dépouille de leur oxigène un grand nombre d'oxides métalliques et réduit facilement les oxides de mercure et d'argent tant libres que combinés avec des acides. L'acide phosphoreux ramène une dissolution de deutochlorure de mercure à l'état de protochlorure de mercure ou à celui de mercure réguliforme suivant qu'il est en petite quantité ou en excès. Dans ce phénomène l'eau est décomposée en oxigène qui se combine avec l'acide phosphoreux et en hydrogène qui se convertit en acide hydrochlorique au moyen du chlore enlevé au deutochlorure de mercure.

J'ai déjà rapporté précédemment (p. 52, t. 1) que le phosphore exposé à l'air devient lumineux en produisant de l'acide phosphoreux. Pour oxider de cette manière de plus grandes quantités de phosphore on introduit chaque bâton de phospore dans un tube de verre effilé par le bout inférieur (*fig.* 12). Les tubes de verre se placent dans un entonnoir (*fig.* 13) qui entre dans l'ouverture d'un flacon; pour écarter la poussière on recouvre le tout d'une cloche sans cependant empêcher l'accès libre de l'air atmosphérique. Si l'on voulait introduire les bâtons de phosphore dans l'entonnoir sans l'intermédiaire de ces tubes de verre, ils ne tarderaient pas à s'échauffer assez pour s'enflammer. Dans cette combinaison du phosphore avec l'oxigène de l'air il se forme à la vérité toujours de l'acide phosphoreux au commencement, mais par le contact prolongé avec l'air, celui-ci finit par se convertir entièrement en acide phosphorique, au point que sa dissolution ne précipite plus celle du deutochlorure de mercure. C'est donc à tort qu'on a admis qu'il se forme de cette manière un acide particulier nommé acide phosphatique.

L'acide phosphoreux produit avec les bases des sels dont je ne parlerai que peu, attendu qu'ils ne sont importans ni en théorie ni en pratique. Les phosphites alcalins sont solubles et déliquescens. Il forme des sels peu solubles avec les terres alcalines et avec la plupart des autres bases. Échauffés au rouge les phosphites donnent du gaz hydrogène phosphoré qui se dégage et des phosphates qui restent.

III. ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

Dans l'article du gaz hydrogène phosphoré j'ai rapporté (p. 56, t. I) qu'en faisant bouillir du phosphore avec des dissolutions de potasse, de soude, de baryte, de strontiane ou de chaux, l'eau est décomposée et qu'il en résulte du gaz hydrogène phosphoré et un phosphate ainsi qu'un hypophosphite. Il est très probable qu'au commencement il se forme toujours un hypophosphite que l'excès de dissolution alcaline transforme en phosphate; car lorsqu'on traite les hypophosphites à l'ébullition avec un alcali dissous, celui-ci opère la décomposition de l'eau au moyen de son affinité pour l'acide phosphorique naissant, qui sature une plus grande quantité de base que l'acide hypophosphoreux: du gaz hydrogène se dégage, et l'acide hypophosphoreux passe à l'état d'acide phosphorique aux dépens de l'oxigène devenu libre. La meilleure manière de se procurer l'acide hypophosphoreux consiste à faire bouillir une dissolution de baryte avec du phosphore, jusqu'à ce que celui-ci soit dissous; la liqueur filtrée contient de l'acide hypophosphoreux et de la baryte. Si l'on ajoute assez d'acide sulfurique pour précipiter la baryte, la li-

queur ne renferme plus que de l'acide hypophosphoreux qu'on peut amener à la consistance sirupeuse au moyen de la concentration; on ne peut l'obtenir cristallisé, par la raison qu'évaporé davantage il se décompose en développant du gaz hydrogène phosphoré. Les hypophosphites alcalins s'obtiennent en précipitant avec les dissolutions des carbonates alcalins de l'hypophosphite de baryte, ou de l'hypophosphite de chaux préparé comme le sel de baryte; et les autres hypophosphites en dissolvant la base dans l'acide hypophosphoreux. Ils sont tous très facilement solubles dans l'eau; les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque sont déliquescens. On peut obtenir également cristallisés les hypophosphites de chaux, de strontiane, de magnésie, des oxides de nickel et de cobalt et de beaucoup d'autres bases; ceux-ci ne se liquifient pas à l'air. Soumis à l'action de la chaleur, les hypophosphites dégagent de l'hydrogène phosphoré et se convertissent en phosphates neutres; oxidés au moyen de l'acide nitrique, ils donnent des phosphates acides. L'hypophosphite de chaux forme des sels doubles avec plusieurs autres hypophosphites. Les hypophosphites n'étant intéressans qu'à cause de leur acide, je n'y reviendrai plus.

IV. OXIDE DE PHOSPHORE.

Si l'on fait arriver sur du phosphore tenu en fusion sous de l'eau chaude un courant de gaz oxigène par un tube étroit en pressant légèrement une vessie remplie de ce gaz et adaptée à ce tube, le phosphore brûle sous l'eau et se convertit en acide phosphorique qui se dissout dans ce liquide et en flocons rouges qui y restent

en suspension (*fig.* 14). En lavant ceux-ci et les faisant chauffer dans une cornue au bain métallique (p. 309, t. 1), on obtient, après la distillation du phosphore, une masse rouge de cinabre qui ne se décompose pas encore au point d'ébullition du mercure, mais qui, échauffée au rouge et au contact de l'air, ou traitée par l'acide nitrique, s'enflamme et se transforme en acide phosphorique. Chauffée sans le contact de l'air elle se décompose en phosphore et en acide phosphorique. En broyant l'oxide rouge de phosphore avec du phosphore en fusion et laissant le mélange se refroidir on obtient l'oxide dans un état de division tel, que si l'on vient à en amener une parcelle au contact de l'air, celle-ci s'enflamme à l'instant. C'est d'un tel mélange que se composent les briquets phosphoriques; on les confectionne en mettant dans un petit flacon de verre un peu de phosphore qu'on allume et qu'on remue sans interruption jusqu'à ce qu'il s'éteigne. On a coutume de mêler le phosphore avec un peu de magnésie, sans doute pour réaliser un état de division plus grand encore.

COMPOSITION DES ACIDES DU PHOSPHORE ET DE LEURS SELS.

Si l'on fait digérer une quantité donnée de phosphore avec un excès d'une dissolution neutre de sulfate d'oxide d'argent, le phosphore se combine avec l'oxigène de l'oxide d'argent dont on connaît très exactement la composition, et forme de l'acide phosphorique. Au moyen du poids de l'argent séparé, on peut donc calculer la quantité d'oxigène qui s'est combinée avec le phosphore soumis à l'expérience; 100 parties de phosphore absorbent de cette manière 127,45 parties d'oxigène.

On fait dissoudre dans l'acide hydrochlorique du phosphate de baryte calciné au rouge, et de la dissolution on précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique; en calculant, à l'aide du précipité obtenu, la quantité de baryte que renferme le phosphate de cette base on trouve que dans les phosphates neutres l'oxigène de la base est à l'oxigène de l'acide comme 1 : 2 $^{1}/_{2}$. En déterminant de même la quantité de base pour les sels acides et les sels basiques, par exemple la quantité de potasse pour le phosphate acide de potasse, et la quantité de chaux pour le phosphate de chaux basique, on trouve que l'oxigène de la base est à celui de l'acide, dans les sels acides comme 1 : 5, et dans les sels basiques comme 3 : 5.

Le chlorure de phosphore liquide décompose l'eau de manière à produire de l'acide phosphoreux et de l'acide hydrochlorique; on précipite ce dernier avec du nitrate d'oxide d'argent, et à l'aide du chlorure d'argent qu'on obtient et dont on connaît le contenu en chlore on calcule, ainsi que je l'ai déjà fait voir précédemment (p. 71, t. 1), la composition du chlorure de phosphore et celle de l'acide phosphoreux. On trouve ainsi que 100 parties de phosphore se combinent avec 76,47 parties d'oxigène : par conséquent, pour une même quantité de phosphore, le rapport entre l'oxigène des deux acides est comme 3 : 5. Oxidés par l'acide nitrique, les phosphites neutres donnent des phosphates neutres; l'oxigène de la base étant dans ceux-ci à l'oxigène de l'acide comme 2 : 5, et l'oxigène de l'acide phosphoreux étant, pour la même quantité de phosphore, à celui de l'acide phosphorique comme 3 : 5, l'oxigène, de la base est, dans les phosphites, à l'oxigène de l'acide comme 2 : 3. Outre ces phosphites neutres, il y en a de basiques.

Les hypophosphites enlèvent le chlore au chlorure de mercure de la même manière que les phosphites (p. 103), avec formation d'acide hydrochlorique et d'acide phosphorique. Ainsi que je le rapporterai en traitant du mercure, on connaît très exactement la composition des deux chlorures de ce métal. Lorsqu'à un excès de deutochlorure de mercure, qui contient la plus grande quantité de chlore, on ajoute une quantité pesée d'hypophosphite de baryte, il se produit du protochlorure de mercure, qui est insoluble dans l'eau, et dont le poids fait connaître combien le deutochlorure de mercure a perdu de chlore et combien l'acide hypophosphorique a absorbé d'oxigène, en décomposant l'eau, pour se convertir en acide phosphorique; on détermine le contenu en baryte du phosphate de cette base, en le précipitant à l'état de sulfate. En oxidant l'hypophosphite de baryte ou en général un hypophosphite neutre, on obtient un phosphate acide dont on connaît la composition et à l'aide duquel on peut par conséquent déterminer la quantité de phosphore contenue dans l'hypophosphite de baryte. Par cette expérience on a trouvé que $1/5$ de l'oxigène de l'acide phosphorique était contenu dans ce dernier acide et que les $4/5$ lui ont été fournis; et que dans les hypophosphites l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 1.

On a déterminé la composition de l'oxide de phosphore en en oxidant une quantité pesée au moyen de l'acide nitrique, mêlant l'acide phosphorique produit avec une quantité pesée d'oxide de plomb et évaporant, calcinant et pesant toute la masse : la différence entre le poids de la masse calcinée et le poids des oxides de phosphore et de plomb employés représentait l'oxigène

que l'oxide de phosphore a absorbé pour passer à l'état d'acide phosphorique.

Il résulte de la pesanteur spécifique de la vapeur de phosphore que

1 mes. de vap. de phosph.	+ 5 mes. de gaz oxig.	=	acide phosphorique.
1 » »	+ 3 » »	=	acide phosphoreux.
1 » »	+ 1 » »	=	acide hypophosphorique.
1 » »	+ 2/3 » »	=	oxide de phosphore.

CHLORE, BRÔME, IODE ET OXIGÈNE.

Les acides chlorique, brômique et iodique se préparent de la même manière; on les obtient en faisant agir du chlore, du brôme ou de l'iode sur une dissolution de potasse, de soude, de baryte ou de strontiane. Par exemple, lorsqu'on fait passer un courant de chlore à travers une dissolution de potasse jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption, 5 parties de potasse, en cédant leur oxigène à un sixième du chlore condensé, forment de l'acide chlorique, qui se combine avec une sixième partie de potasse pour produire du chlorate de potasse neutre; et se portant ensuite sur les cinq autres sixièmes du chlore, les cinq parties de potasse dépouillées d'oxigène donnent naissance à du chlorure de potassium.

100 potas. dont l'oxig. 16,95	43,30 chlor. de pot. =	26,64 ac. chl. =	12,51 chl. 14,125 ox.
		16,66 potasse =	13,841 pot. 2,825 ox.
75,04 chlore.	131,74 chlor. de pot. =	62,54 chlore. 69,20 potassium.	

On sépare le chlorure de potassium d'avec le chlorate de potasse par voie de cristallisation; je reviendrai amplement sur cette manière de préparer le chlorate de

potasse dans l'histoire même de la potasse. Le mode de décomposition rapporté se voit le mieux en ajoutant, sous une ébullition continuelle, de l'iode à une dissolution de soude, jusqu'à ce que la liqueur commence à se colorer. La couleur indique que la liqueur tient déjà un peu d'iode libre en dissolution ; on la dissipe en y versant une goutte de soude dissoute. Si la dissolution était concentrée, il se sépare déjà un sel blanc pendant que l'iode est dissous ; avec une dissolution étendue ce phénomène ne s'opère que par le refroidissement. On peut dissocier complètement l'iodure de sodium d'avec l'iodate de soude, en ajoutant de l'alcool à la dissolution de ces corps. L'iodure de sodium est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, l'iodate de soude n'est que peu soluble dans l'eau et ne se dissout point du tout dans l'alcool. le brôme se comporte en tout point comme le chlore et l'iode.

V. CHLORE ET OXIGÈNE.

1. *Acide perchlorique*	= 2	mesures de gaz	chlore	+ 7	mesures.	gaz	oxigène.
2. *Acide chlorique*	= 2	»	»	+ 5	»		»
3. *Acide chloreux*	= 2	»	»	+ 3	»		»

I. ACIDE PERCHLORIQUE.

Lorsqu'on ajoute du chlorate de potasse à de l'acide sulfurique, le sel ainsi que l'acide chlorique se décomposent; une moitié de cet acide abandonne de l'oxigène à l'autre, en formant un degré d'oxigénation inférieur et un degré d'oxigénation supérieur, savoir : l'acide chloreux qui se dégage à l'état de gaz, et l'acide perchlori-

que qui se combine avec la potasse et reste. Dans cette décomposition l'acide chloreux se réduit très facilement en chlore et en oxigène, avec une explosion tellement violente, que les vases dans lesquels on opère sont très souvent fracassés. On produit cette décomposition sans aucun danger en ajoutant peu à peu du chlorate de potasse fondu et réduit en poudre à deux onces d'acide sulfurique concentré et faisant l'expérience dans une capsule évasée et en plein air, de manière que le courant d'air entraîne l'acide chloreux formé; le chlorate de potasse étant introduit, on fait chauffer la capsule graduellement jusqu'à environ 100°. On dissout la masse saline dans de l'eau bouillante; le perchlorate de potasse n'étant que très peu soluble dans l'eau froide, se cristallise de la dissolution, et le sulfate acide de potasse très soluble y reste. On se procure le perchlorate de potasse d'une manière plus simple, en faisant dégager de l'oxigène du chlorate de potasse jusqu'à ce que la masse échauffée commence à devenir visqueuse et épaisse, et qu'on soit forcé d'élever la température pour que le développement de gaz oxigène continue; la masse consiste alors en un mélange de chlorure de potassium et de perchlorate de potasse, qu'on isole facilement l'un de l'autre par voie de dissolution et de cristallisation, le dernier n'étant soluble que dans 65 parties d'eau froide. Le perchlorate de potasse se forme par ce qu'une portion du chlorate de potasse cède de l'oxigène à une autre; on en obtient un peu moins que la moitié du chlorate de potasse employé. Pour extraire l'acide perchlorique du perchlorate de potasse, on ajoute à une dissolution de ce sel de l'acide hydrofluosilicique, dont je décrirai la préparation en traitant des hydracides, jusqu'à ce qu'une nouvelle ad-

dition de cet acide ne produise plus de trouble dans la liqueur. Dans cette expérience l'acide hydrofluosilicique se combine avec la potasse et forme un corps insoluble, qu'on sépare d'avec l'acide perchlorique dissous au moyen de la filtration. On obtient cet acide parfaitement exempt d'acide hydrofluosilicique en le saturant avec de la baryte, et en faisant évaporer la dissolution du perchlorate de baryte, jusqu'à ce qu'elle soit très concentrée; par ce moyen toute trace de fluosilicate de baryte ou de fluosilicate de potasse se dépose. Au sel de baryte dissous dans une petite quantité d'eau, on ajoute précisément assez d'acide sulfurique pour qu'une petite portion du liquide, essayée à part, ne soit précipitée ni par l'acide sulfurique ni par une dissolution de baryte.

Sans qu'il en résulte de décomposition, on peut amener l'acide perchlorique dissous, en le faisant évaporer, jusqu'à une densité de 1,65, et distiller l'acide qui entre en ébullition vers 200°. Il forme un liquide clair et incolore, qui rougit le papier de tournesol sans le blanchir; il dissout le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène, et n'est décomposé ni par l'acide sulfureux ni par l'acide hydrosulfurique; ce qui prouve que le chlore et l'oxigène y sont liés par une grande affinité. Distillé avec cinq fois son poids d'acide sulfurique, il se décompose en majeure partie, tandis qu'il s'en condense une petite quantité sous forme d'une masse solide et fusible à 45°; dans cet état il contient moins d'eau qu'à l'état liquide et y montre une grande affinité.

L'acide perchlorique a une si grande affinité pour les bases, que l'acide sulfurique lui-même ne décompose pas le perchlorate de potasse à la température ordinaire. Les perchlorates de potasse et d'ammoniaque ne sont

que peu solubles dans l'eau, les autres perchlorates, à l'exception d'un petit nombre seulement, se liquéfient à l'air, comme par exemple les perchlorates de soude, de chaux, de magnésie et de deutoxide de cuivre. L'acide perchlorique ne forme que des sels neutres, qui n'altèrent pas les couleurs végétales. Les sels dans lesquels le radical de la base a plus d'affinité pour le chlore que pour l'oxigène, comme c'est le cas, par exemple, pour le potassium et le sodium, ces sels, dis-je, étant chauffés au rouge, laissent dégager de l'oxigène et se transforment en un chlorure métallique qui reste.

On peut également obtenir l'acide perchlorique en faisant évaporer de l'acide chlorique jusqu'à un certain point, savoir, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chloreux; dans cette opération l'acide chlorique se décompose comme le chlorate de potasse au moyen de l'acide sulfurique.

2. *Acide chlorique.*

On prépare l'acide chlorique avec le chlorate de potasse de la même manière qu'on se procure l'acide perchlorique au moyen du perchlorate de potasse, seulement il faut évaporer la liqueur séparée de la baryte, soit à la température ordinaire sous une cloche par l'acide sulfurique (p. 299, t. 1), soit à une chaleur très douce; on peut l'obtenir finalement sous la forme d'un liquide de consistance sirupeuse et dont une goutte projetée sur du papier ou sur du linge, le blanchit à l'instant et lui fait prendre feu immédiatement après. Dans l'état dilué il rougit d'abord le papier de tournesol et ne le blanchit qu'après; il dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène. Arrosé

d'un excès d'acide hydrochlorique, il se décompose intégralement : du chlore se sépare et il se forme de l'eau ; l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et d'autres corps combustibles le décomposent en s'oxidant à ses dépens.

L'acide chlorique a une grande affinité pour les bases et ne forme avec elles que des combinaisons neutres qui n'altèrent pas les couleurs végétales ; le sel à base de potasse est le plus difficile à dissoudre, les autres sels sont très solubles. On peut obtenir en beaux cristaux les chlorates de baryte, de strontiane et d'oxide de plomb, de même que les chlorates de soude et d'ammoniaque ; les autres sels sont presque tous déliquescens, par exemple, les chlorates de chaux, de magnésie, de deutoxide de cuivre et d'oxide de zinc. On obtient ces sels soit en décomposant le chlorate de potasse au moyen des hydrofluosilicates solubles dans l'eau, soit en ajoutant les bases à l'acide chlorique. Les chlorates de potasse et de soude, sur lesquels je reviendrai en traitant du potassium et du sodium, sont les seuls chlorates qui intéressent par leurs applications ; les autres ne présentent d'autre intérêt que celui de contenir l'acide chlorique.

3. *Acide chloreux.*

En décomposant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique dans une cornue, on peut recueillir sur le mercure l'acide chloreux qui se dégage ; il se distingue du chlore par une odeur particulière et par une couleur jaune intense. Échauffé entre 95° et 100° il se décompose subitement avec production de lumière en gaz oxigène et en gaz chlore. C'est pourquoi l'on ne doit employer que de petites quantités de chlorate de potasse,

pris en morceaux fondus, et opérer la décomposition par trois ou quatre fois autant d'acide sulfurique; il faut aussi n'appliquer la chaleur qu'à la partie de la cornue où se trouve l'acide sulfurique et se servir du bain-marie à 60°.

En introduisant de l'acide sulfurique et du chlorate de potasse dans un tube semblable à celui que j'ai déjà décrit à propos du cyanogène (p. 89, t. 1), laissant ces corps réagir pendant quelque temps, après avoir scellé l'autre extrémité du tube, et refroidissant cette extrémité, on y obtient l'acide chloreux sous forme d'un liquide jaune.

L'eau absorbe sept fois son volume de gaz acide chloreux; cette dissolution est d'un jaune vif et blanchit les couleurs végétales.

L'acide chloreux a beaucoup de ressemblance avec l'acide nitreux quant à sa manière d'agir sur les bases; on ne peut obtenir les chlorites en combinant directement les bases avec l'acide, car les bases se décomposent par le contact de l'acide, de manière qu'il en résulte un chlorate et un chlorure métallique; par exemple, la potasse donne par ce moyen du chlorure de potassium et du chlorate de potasse. Mais si l'on fait passer un courant de chlore par une dissolution diluée de potasse ou de soude, ou si l'on met de l'hydrate de chaux en contact avec du chlore gazeux, il se forme des chlorites et des chlorures métalliques, 3 parties de l'oxide métallique abandonnant leur oxigène à une partie de chlore pour produire de l'acide chloreux qui se combine avec une quatrième partie d'oxide métallique et forme un chlorite, et le métal des trois parties d'oxide dépouillées de leur oxigène se portant sur trois autres parties de chlore

pour se convertir en un chlorure. Évaporés jusqu'à un point déterminé, les chlorites se décomposent et produisent un chlorure métallique et un chlorate. En traitant du calcium je reviendrai avec détail sur ces combinaisons qui ont acquis une grande importance par leur vertu décolorante.

Outre ces trois degrés d'oxigénation, il y en a peut-être un quatrième qu'on appelle oxide de chlore et qu'on obtient en échauffant doucement du chlorate de potasse avec de l'acide hydrochlorique dilué; cependant il n'est pas invraisemblable que le gaz pris pour de l'oxide de chlore soit un mélange d'acide chloreux et de chlore. Le danger auquel on s'expose en examinant ces combinaisons, qui font déjà quelquefois explosion par la chaleur de la main, n'a pas encore permis de faire sur elles des expériences assez précises pour qu'il me soit permis de les rapporter ici.

COMPOSITION DES ACIDES DU CHLORE ET DE LEURS SELS.

Lorsqu'on chauffe au rouge du chlorate de potasse, il reste du chlorure de potassium, et il se dégage du gaz oxigène pur dont on trouve le poids soit par le calcul au moyen du volume, soit par la perte de poids que la calcination a fait éprouver au sel. Des expériences, que je rapporterai en traitant du potassium, permettent de déterminer les quantités de chlore et d'oxigène qui s'unissent avec ce métal.

100 chlorate de potasse = { 60,85 chlorure de potassium = { 31,96 potassium. 28,89 chlore. } 39,15 oxigène. }

31,96 parties de potassium se combinent avec 6,53 par-

ties d'oxigène; ainsi 32,62 (39,15—6,53) parties d'oxigène étaient combinées avec 28,89 parties de chlore, ce qui fait 112,956 parties d'oxigène sur 100 parties de chlore ou 5 volumes d'oxigène sur 2 volumes de chlore (112,956. 1,1026 : 100. 2,44 : : 2 : 5). Il résulte en outre de cette expérience que dans les chlorates neutres l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 5 (6,53 : 32, 62).

Le perchlorate de potasse se décomposant par la chaleur en gaz oxigène pur et en chlorure de potassium, on a trouvé comme pour le chlorate de potasse, que dans l'acide perchlorique 100 parties de chlore sont unies à 136,138 parties d'oxigène, ou deux volumes de chlore à 7 volumes d'oxigène, et que dans les perchlorates l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 7.

En décomposant dans un tube de verre au moyen de l'étincelle électrique (p. 25, t. 1) le gaz acide chloreux, chassé par la chaleur de sa dissolution dans l'eau et dépouillé de chlore libre par l'eau et le protochlorure de mercure, on obtient un mélange gazeux dont un tiers est absorbé par une dissolution de potasse et dont deux tiers le sont par le phosphore; ce mélange consiste par conséquent en un volume de chlore et en deux volumes de gaz oxigène.

VI. IODE ET OXIGÈNE.

1. *Acide periodique*	= 1 mes.	de vapeur d'iode	+ 3 1/2 mes.	de gaz oxigène.	
2. *Acide iodique*	= 1	»	»	+ 2 1/2	»	»
3. *Acide iodeux*	= 1	»	»	+ 1	»	»

1. *Acide periodique.*

Si l'on fait passer un courant de chlore à travers une

dissolution d'iodate de soude à laquelle on a ajouté de la soude, il se sépare du periodate basique de soude sous la forme d'une poudre lourde et cristalline. Lorsqu'après avoir fait dissoudre ce sel dans l'acide nitrique, on ajoute à la dissolution du nitrate d'oxide d'argent, il se précipite du periodate d'oxide d'argent qu'on obtient en cristaux en le dissolvant à chaud dans l'acide nitrique et le laissant refroidir. Arrosé d'eau, ce sel se décompose en periodate basique d'oxide d'argent insoluble et en acide periodique qui se dissout. En faisant évaporer cette dissolution on obtient l'acide periodique sous la forme de cristaux, qui n'éprouvent aucun changement à l'air, mais qui par la chaleur se décomposent en oxigène et en acide iodique, lequel se réduit à son tour en oxigène et en iode, si la caléfaction continue. Traité par l'acide hydrochlorique l'acide periodique développe du chlore et laisse de l'acide iodique. Les periodates sont encore peu connus.

2. *Acide iodique.*

Lorsqu'on échauffe de l'iode dans un matras avec le premier hydrate de l'acide nitrique et qu'en rinçant avec l'acide on fait retomber au fond du matras l'iode qui vient engorger le col, ce corps s'oxide complètement et passe à l'état d'acide iodique, qu'on peut obtenir en beaux cristaux en faisant évaporer la majeure partie de l'acide nitrique et abandonnant la liqueur au refroidissement. On se le procure aussi en dissolvant 1 partie d'iodate de soude dans 4 parties d'acide sulfurique auquel on a ajouté un peu d'eau, et en élevant la température de la liqueur jusqu'au point d'ébullition : par le refroidisse-

ment il se cristallise de la dissolution, après quoi on le place sur un petit morceau d'argile qui absorbe la liqueur acide adhérente. En le redissolvant ensuite à chaud au moyen de l'acide sulfurique ou nitrique, on l'obtient en beaux cristaux. Il est très soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool; lorsqu'on verse un acide, par exemple, l'acide sulfurique, phosphorique ou nitrique dans sa dissolution aqueuse, celle-ci abandonne l'eau à l'acide ajouté, et l'acide iodique se cristallise. Les cristaux sont anhydres, n'éprouvent pas d'altération à l'air sec, et se décomposent par la caléfaction en iode et en gaz oxigène; ils sont très solubles dans l'eau. La dissolution de l'acide iodique oxide tous les métaux, voire, le platine et l'or. L'acide iodique forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque des sels neutres, qui sont solubles dans l'eau et qui ne changent pas les couleurs végétales; avec la potasse il produit en outre des sels acides. Les iodates de baryte, de strontiane, de chaux, des oxides de plomb et d'argent ainsi que ceux de la plupart des oxides métalliques ne sont que peu solubles dans l'eau, de sorte que l'addition d'un iodate à la dissolution d'un sel de ces bases opère ordinairement un précipité cristallin.

3. *Acide iodeux.*

Quand on a ajouté assez d'iode à une dissolution de soude pour qu'elle commence à prendre une couleur brune, et qu'on expose la liqueur à une température voisine de 0°, elle se prend en cristaux, dont on ne peut dire avec certitude, s'ils résultent de la combinaison d'un degré particulier d'oxigénation de l'iode avec la

soude ou s'ils sont une combinaison d'iodate de soude et d'iodure de sodium. Ce n'est qu'avec la soude qu'on a réussi jusqu'à ce jour à produire une combinaison pareille; si l'on ajoute une dissolution d'iodite de soude à celles de différens sels, par exemple, à celle d'un sel calcaire, il se précipite de l'iodate de chaux et un iodure reste dissous. Si l'on verse de l'alcool dans une dissolution d'iodite de soude, il se précipite de l'iodate de soude insoluble dans ce menstrue et de l'iodure de sodium se dissout. L'acide nitrique ajouté à la dissolution fait naître un précipité d'iode, tandis que de l'acide iodique reste dans la liqueur. Si l'on considère le sel dont il s'agit comme un iodite de soude, l'oxigène de la base y est à celui de l'acide dans le rapport de 1 : 2; si on le considère comme une combinaison d'iodure de sodium et d'iodate de soude, l'un et l'autre de ces corps renferment la même quantité d'iode. Le sel contient en outre 34,15 pour cent d'eau de cristallisation.

53,98 acide iodeux = { 47,907 iode. 6,073 oxigène.
11,87 soude = { 8,834 sodium. 3,036 oxigène.

ou {
37,48 iodate de soude = { 5935 soude = { 4,418 sodium. 1,517 oxigène. ; 31,545 acide iodique = { 23,952 iode. 7,585 oxigène.
28,37 iodure de sodium = { 4,418 sodium. 23,952 iode.
}

Pour trouver la composition de l'acide periodique et de ses sels, on a analysé le sel neutre d'argent, en déterminant son contenu en oxigène par la calcination au rouge et son contenu en argent au moyen de l'acide hydrochlorique. D'après cette expérience l'acide periodique contient 100 parties d'iode et 43,35 parties d'oxi-

gène, et l'oxigène de la base est à celui de l'acide dans ses sels neutres comme 1 : 7, et dans ses sels basiques comme 2 : 7.

On a déterminé la composition de l'acide iodique et de ses sels comme celle de l'acide chlorique et de ses sels, en chauffant au rouge une quantité pesée d'iodate de potasse, et prenant le poids de l'oxigène et de l'iodure de potassium produits par ce moyen. On a trouvé ainsi que 100 parties d'iode se combinent avec 31,68 parties d'oxigène et que dans les sels neutres l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 5.

On a arrosé d'alcool une quantité pesée d'iodite de soude et l'on a déterminé le poids de l'iodate de soude insoluble et celui de l'iodure de sodium dissous. Au moyen de cette expérience, et connaissant la composition des deux derniers corps, on a pu calculer la quantité d'oxigène qui se combine avec l'iode, et l'on a trouvé que l'acide iodeux contient 12,67 parties d'oxigène sur 100 parties d'iode et que, dans l'iodite de soude, l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 2.

VII. BRÔME ET OXIGÈNE.

Acide bromique = 1 mes. de vapeur de brôme + 2 1/2 mes. de gaz oxigène.

Acide bromique.

Qu'on prenne le bromate de baryte, qui se sépare sous la forme d'une poudre cristalline en ajoutant du brôme à une dissolution concentrée de baryte, qu'on le fasse dissoudre dans de l'eau chaude, où il est très soluble, et qu'on verse dans la dissolution une quantité suffisante d'acide sulfurique pour qu'une petite portion de la li-

queur, essayée à part, ne soit troublée ni par l'acide sulfurique ni par une dissolution de baryte. La dissolution qu'on obtient ainsi et qui est incolore peut être concentrée jusqu'à consistance de sirop ; si on l'échauffe au-delà de ce terme, une partie distille et l'autre partie se décompose. A l'instar des acides iodique et chlorique, l'acide bromique oxide plusieurs substances ; ses sels ont beaucoup de ressemblance avec les iodates.

Outre l'acide bromique on ne connaît pas avec certitude d'autre degré d'oxigénation au brôme ; au reste il n'est pas invraisemblable qu'il y ait des bromites analogues aux chlorites, quant à leur manière de se comporter, et susceptibles d'être préparés par des moyens pareils.

Pour déterminer la composition de l'acide bromique on s'y est pris comme avec les acides chlorique et iodique, c'est-à-dire, qu'on a chauffé le bromate de potasse au rouge. 100 parties de brôme se combinent avec 51,11 parties d'oxigène, et dans les bromates l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 5 : 1.

VIII. CARBONE ET OXIGÈNE.

1. *Acide carbonique*	=	100 *carbone*	+	265,23	*oxigène.*
2. *Acide oxalique*	=	»	+	198,92	»
3. *Oxide de carbone*	=	»	+	132,615	»
4. *Acide mellitique*	=	»	+	99,46	»

1. *Acide carbonique.*

J'ai déjà eu plusieurs fois l'occasion de rapporter la composition de l'acide carbonique et la manière dont

cet acide se forme dans les combustions ordinaires; le moyen le plus commode de se le procurer pur consiste à l'extraire de ses combinaisons avec la chaux qui sont très répandues dans la nature. En effet, le marbre, la craie, la pierre à chaux et les coquilles consistent en carbonate de chaux pur; les substances qui peuvent s'y trouver en outre ne forment qu'un mélange accidentel. Lorsqu'on ajoute au carbonate de chaux un acide fort, par exemple, l'acide sulfurique, nitrique ou hydrochlorique, celui-ci se combine avec la chaux en éliminant l'acide carbonique. Pour le préparer on emploie exactement le même appareil qui sert à la préparation du gaz hydrogène (p. 15, t. 1, *fig.* 12). On arrose d'eau la craie, le marbre, ou si l'on veut obtenir de l'acide carbonique tout-à-fait pur, le carbonate de chaux préparé à cet effet, et l'on y verse de temps à autre de l'acide au moyen d'un entonnoir. Si on emploie l'acide sulfurique, il se forme du sulfate de chaux qui n'est que très peu soluble dans l'eau; il faut alors se servir de craie ou de marbre très bien pulvérisé, attendu que de gros morceaux isolés se transforment bientôt en sulfate de chaux à leur surface, et se recouvrent d'une écorce qui protége les parties intérieures contre l'action de l'acide sulfurique. Il est plus commode de se procurer l'acide carbonique au moyen de l'acide nitrique ou de l'acide hydrochlorique; mais alors l'acide carbonique renferme constamment une petite quantité de ces acides.

A la température et sous la pression ordinaires de l'air, l'acide carbonique est un gaz incolore qui se liquéfie sous une pression de 40 atmosphères. Pour l'obtenir dans cet état on emploie un appareil semblable à celui qui sert à préparer le cyanogène liquide, il faut seule-

ment que le tube de verre soit très fort. On commence par verser un peu d'acide sulfurique dans l'un des bouts, on fait ensuite entrer jusqu'à une petite distance de l'acide sulfurique du carbonate d'ammoniaque enveloppé d'une feuille très mince de platine; on ferme l'autre bout à la lampe, et l'on retourne le tube jusqu'à ce que l'acide sulfurique arrive en contact avec le carbonate d'ammoniaque. Si dès lors on fait refroidir l'extrémité qu'on vient de fermer, l'acide carbonique vient s'y condenser en un liquide incolore.

J'ai déjà rapporté précédemment la manière dont l'acide carbonique se comporte avec l'eau (p. 404, t. 1), et je reviendrai sur ce sujet en traitant des sources minérales; n'étant que peu soluble dans l'eau, on peut le recueillir sur ce liquide pour les expériences ordinaires. L'eau saturée de gaz acide carbonique a une pesanteur spécifique de 1,0015, elle rougit le papier de tournesol, et se caractérise par une saveur agréable, piquante et aigrelette.

Les corps en combustion qu'on plonge dans l'acide carbonique s'éteignent à l'instant; l'oxigène est retenu dans l'acide carbonique avec une telle force, qu'alors seulement qu'on fait passer la vapeur du phosphore sur du carbonate calcaire rouge de feu, le carbone se sépare et de l'acide phosphorique se produit. D'autres corps combustibles, par exemple le charbon, n'enlèvent qu'au rouge la moitié de son oxigène à l'acide carbonique et le font passer à l'état d'oxide de carbone. Par ce motif l'acide carbonique ne saurait entretenir la respiration. Cependant l'air peut contenir 5 pour cent de son volume d'acide carbonique, sans devenir nuisible.

La pesanteur spécifique de l'acide carbonique (1,524.

p. 183, t. 1) étant plus grande que celle de l'air, après avoir rempli une éprouvette d'acide carbonique on peut verser le gaz dans une autre inférieure; un animal, par exemple une souris, qu'on place au fond de cette dernière, expire avec convulsions au moment où le gaz entre; si l'on verse le gaz sur une bougie allumée, celle-ci s'éteint. Néanmoins l'acide carbonique ne se comporte pas dans ce cas comme l'huile avec l'eau, mais comme une dissolution de sucre, ou comme l'acide sulfurique avec l'eau; car au moyen d'un contact prolongé, l'acide carbonique se mêle tout-à-fait uniformément à l'air atmosphérique de même qu'une dissolution de sucre se mêle à l'eau avec laquelle on l'agite.

L'acide carbonique sous forme gazeuse a une odeur acide particulière et une saveur acide un peu astringente; il rougit le papier bleu de tournesol, mais celui-ci reprend sa couleur bleue à l'air où l'acide carbonique se dissipe.

L'acide carbonique se produit dans un grand nombre d'opérations chimiques, dans la respiration, dans la fermentation et dans la putréfaction. Il se rencontre dans l'air atmosphérique, ainsi que je l'ai déjà rapporté, et se fait jour dans plusieurs localités à travers la surface de la terre, soit à l'état de dissolution dans l'eau, sous la forme de source minérale, soit à l'état de gaz, sous la forme de source gazeuse; je reviendrai aussi sur ces phénomènes en traitant des sources.

L'acide carbonique est un acide très faible, de sorte qu'il n'y a que très peu d'acides qui ne possèdent la propriété de l'éliminer; mais ses combinaisons sont tellement importantes, que j'aurai à rapporter un carbonate à propos de chaque base pour ainsi dire. Il forme

des sels acides, neutres et basiques; les carbonates solubles bleuissent les couleurs végétales rouges.

II. ACIDE OXALIQUE.

La manière la plus simple de préparer l'acide oxalique consiste à faire chauffer ensemble du sucre et de l'acide nitrique dilué; l'acide nitrique cède une portion de son oxigène au sucre, qui est composé de carbone, d'hydrogène et d'oxigène, du deutoxide d'azote et de l'acide carbonique se dégagent, et il se forme de l'eau et de l'acide oxalique, une partie seulement du carbone se combinant à l'oxigène pour produire de l'acide carbonique. L'acide oxalique n'étant soluble que dans 9 parties d'eau à la température ordinaire s'extrait facilement de la liqueur par voie de cristallisation. Pour une partie de sucre, on en prend 6 d'acide nitrique dilué, d'une pesanteur spécifique de 1,2 et l'on échauffe la dissolution dans une cornue ou dans une capsule ouverte tant qu'il se développe encore du deutoxide d'azote; par le refroidissement de la liqueur obtenue il se cristallise une partie de l'acide oxalique produit, dont on décante l'eau-mère, pour l'évaporer et obtenir par la cristallisation une plus grande quantité d'acide oxalique. Lorsque la liqueur, évaporée jusqu'à consistance de sirop, ne donne pas de cristaux, on y ajoute encore 1 ½ partie d'acide nitrique et l'on en obtient une nouvelle quantité d'acide oxalique, en s'y prenant de la même manière que pour la préparation de la première quantité. Les cristaux obtenus sont encore souillés d'acide nitrique; on les laisse pendant quelque temps exposés dans un endroit chaud pour évaporer l'acide nitrique; en les faisant alors dissoudre et cristalliser de nouveau on les obtient en général purs; s'ils ne l'étaient

pas, il faudrait répéter encore une fois cette opération. D'une partie de sucre on retire ¹/₄ d'acide oxalique.

100 parties d'acide oxalique, échauffées dans l'air sec, perdent 28 parties d'eau et tombent en poudre; une caléfaction ultérieure n'en dégage plus d'eau, sans que l'acide lui-même ne soit décomposé. Mais en les mêlant avec un excès, à peu près le quintuple, d'oxide de plomb, et favorisant par une addition d'eau la combinaison de l'acide avec l'oxide de plomb, on peut encore expulser 14 parties d'eau par la dessiccation du sel, de sorte que 100 parties de cristaux abandonnent 42 parties d'eau au moyen de la combinaison avec une base. Il résulte de là que l'acide oxalique se combine en deux proportions différentes avec l'eau ; 100 parties d'acide oxalique sont combinées avec 72,4 parties d'eau dans les cristaux ordinaires et avec 24,1 parties d'eau dans la poudre effleurie. Par l'exposition à l'air, l'acide effleuri ne tarde pas à reprendre l'eau abandonnée.

Lorsqu'on dépouille l'acide oxalique de toute son eau, il se décompose en acide carbonique et en gaz oxide de carbone. On emploie à cet effet de l'acide sulfurique concentré ou de l'huile de vitriol de Nordhausen, on échauffe l'acide sulfurique et on y projette les cristaux; les gaz se développent avec effervescence. Si l'acide oxalique était pur, l'acide sulfurique ne se noircit point dans ce phénomène. L'acide oxalique se comporte par conséquent avec l'eau comme l'acide nitrique, lequel se résout en acide nitroso-nitrique et en oxigène, lorsqu'on vient à lui enlever la dernière proportion d'eau au moyen de l'acide sulfurique.

Lorsqu'après avoir laissé les cristaux de l'acide oxalique dans un endroit échauffé, on place la poudre au

moyen d'une cornue dans un bain chaud de sable, l'acide se sublime presque sans décomposition ; on obtient de beaux cristaux dont la forme est déterminable et qui contiennent une proportion d'eau, ou, sur 100 parties d'acide oxalique 24,1 parties d'eau. Échauffés rapidement, les cristaux se fondent à 98° en un liquide clair, lequel, à une chaleur un peu plus forte, se décompose en acide carbonique et en gaz oxide de carbone, qui se dégagent, et en eau et acide formique sur lequel je reviendrai plus loin, qui se distillent; après que la distillation de l'eau a cessé, il passe une grande partie de l'acide oxalique non décomposé. L'acide oxalique se décompose complètement si l'on opère de manière que les produits de la distillation passent à travers un tube échauffé, par exemple, si l'on place les cristaux dans un tube scellé en bas et maintenu au rouge au moyen d'une lampe à esprit de vin un peu au-dessus de l'endroit où se trouvent les cristaux.

L'acide oxalique a une très grande affinité pour les bases. Une partie de cet acide dissoute dans 200000 parties d'eau rougit encore le papier bleu de tournesol. L'acide oxalique fait naître un précipité dans une dissotion de gypse et enlève par conséquent la chaux à l'acide sulfurique; en revanche l'acide sulfurique décompose l'oxalate de plomb, de sorte que les affinités des acides sulfurique et oxalique pour les bases se balancent. Il se combine dans trois proportions différentes avec les alcalis en donnant des sels neutres qui n'altèrent pas les couleurs végétales, et deux classes de sels acides. Les sels alcalins sont solubles, les autres ne le sont que très peu ou pas du tout, comme par exemple, l'oxalate de chaux. Voilà pourquoi l'on se sert de l'acide oxalique ou

de l'oxalate neutre d'ammoniaque pour dissocier la chaux d'avec d'autres substances.

Non seulement l'acide oxalique est intéressant par ses qualités de combinaison du carbone avec l'oxigène et d'acide énergique, mais la profusion avec laquelle il est répandu dans les plantes comme les nombreuses occasions dans lesquelles il se produit lui donnent en outre une grande importance. Dans l'oseille et dans beaucoup d'autres plantes il se rencontre à l'état d'oxalate acide de potasse; combiné avec la chaux, il se trouve dans presque toutes les plantes. Dans différentes espèces de lichen l'oxalate de chaux forme la moitié du poids de la plante. On préparait autrefois l'acide oxalique au moyen de l'oxalate acide de potasse, en saturant ce sel avec du carbonate de potasse, précipitant l'acide oxalique par l'acétate et plomb, et décomposant l'oxalate de plomb par l'acide sulfurique. Il se forme par la réaction de l'acide nitrique sur la plupart des substances organiques, et on l'obtient dans le plus grand état de pureté au moyen du sucre; l'amidon, le bois, la colle, la soie donnent plus d'acide que le sucre, mais cet acide est moins pur. L'acide oxalique se produit aussi en faisant chauffer des substances organiques, par exemple, du sucre, de la soie, du coton, du bois, de l'acide tartrique, avec un excès, tel que le quintuple environ de son poids, d'hydrate de potasse.

On extrait aussi de l'acide oxalique de substances étrangères à la nature organique. La masse noire qui, dans la préparation du potassium au moyen du charbon et du carbonate de potasse, distille avec ce métal, cette masse, dis-je, étant traitée par l'eau, fournit de l'oxalate de potasse en grande quantité; en faisant arriver du

gaz cyanogène dans de l'ammoniaque aqueuse, outre d'autres combinaisons, il se forme de l'oxalate d'ammoniaque.

III. OXIDE DE CARBONE.

L'acide carbonique qu'on fait passer sur des charbons ardens, se combine avec une quantité de carbone égale à celle qu'il contient déjà. On obtient un gaz incolore, qu'on ne peut liquéfier sous aucune pression et à aucune température, et dont l'eau n'absorbe que $^1/_{16}$ de son volume. On a donné le nom d'oxide de carbone à ce gaz qui ne se combine ni avec les bases ni avec les acides. La meilleure méthode de le préparer consiste à placer dans un fourneau 3 canons de fusil (*fig.* 15) sortans par leurs extrémités hors du fourneau, à les remplir de charbons récemment et bien calcinés, et à les échauffer au rouge. L'une des extrémités du premier canon de fusil *b* est adaptée à un flacon d'où se dégage l'acide carbonique; l'autre extrémité communique avec l'une des extrémités du troisième *a* dont l'autre bout se rend dans un gazomètre au moyen de tubes de verre réunis par des tubes de caoutchouc, de sorte que l'acide carbonique doit traverser trois fois le fourneau avant d'arriver dans le gazomètre. Pour obtenir le gaz oxide de carbone entièrement exempt d'acide carbonique, il faut l'agiter avec une dissolution d'hydrate de potasse. Il se forme également du gaz oxide de carbone quand on chauffe au rouge un mélange de charbon avec différens carbonates, par exemple, avec le carbonate de chaux ou de baryte, ou avec des oxides métalliques difficiles à réduire, par exemple, avec l'oxide de

inc ou le deutoxide de fer. L'acide carbonique, qu'on ait passer sur du fer, du zinc ou de l'étain à une tempé- ature élevée, cède à ces corps la moitié de son oxigène t se transforme en gaz oxide de carbone. On peut ob- enir ce gaz à l'état de pureté en faisant dissoudre une artie d'oxalate acide de potasse dans 5 parties d'acide ulfurique, l'y échauffant avec précaution, et condui- ant le mélange gazeux, qui se produit à travers un long ube plein d'hydrate de potasse fondu, lequel se combine vec l'acide carbonique. Le meilleur moyen de préparer gaz oxide de carbone pour des expériences en grand st de remplir entièrement de charbon un grand four- eau, pareil à peu près à celui qui sert à la fabrication e l'acide nitrique, et de l'y faire entrer en vive incan- escence par un soufflet; l'air atmosphérique qui tra- erse alors le fourneau au moyen du tirage ordinaire, encontre un excès de braise, de sorte que les gaz qui se égagent par la partie supérieure du fourneau consistent n un mélange des gaz oxide de carbone, hydrogène et zote. En ajustant à la partie supérieure du fourneau un ube recourbé à angle droit, ou bien en mettant des tubes ans différentes ouvertures latérales pratiquées à cette artie du fourneau et fermant l'ouverture supérieure, n peut examiner la manière dont les gaz oxide de car- one et hydrogène se comportent à l'égard d'un grand ombre de substances introduites dans ces tubes. Les gaz, ui dans plusieurs opérations techniques se dégagent des ourneaux, particulièrement des hauts fourneaux dans la réparation du fer, consistant en un mélange pareil à elui qui vient d'être cité, ces expériences sont d'une nportance tellement grande que j'y reviendrai d'une nanière spéciale au chapitre du fer.

Le gaz oxide de carbone brûle dans l'air atmosphérique avec une flamme bleue en développant de l'acide carbonique; une mesure de gaz oxide de carbone en se combinant avec une demi-mesure de gaz oxigène produit une mesure d'acide carbonique. Si l'on fait cette expérience dans un tube de verre fermé et qu'on enflamme le mélange au moyen de l'étincelle électrique, il faut renouveler celle-ci à différentes reprises, la combustion ne se faisant pas complètement la première fois; on conduit l'acide carbonique à travers de l'hydrate de potasse qui l'absorbe sans toucher aux gaz oxide de carbone et oxigène.

Pris à la respiration, le gaz oxide de carbone agit comme un poison : de petits animaux y meurent à l'instant ; mêlé avec l'air, il fait naître des vertiges et la pamoison. Il se forme chaque fois qu'une petite quantité d'air arrivé sur des charbons fortement incandescens, par exemple, en plaçant dans des chambres des pots remplis de charbons ardens, ce qu'on fait dans plusieurs contrées soit pour la caléfaction, soit pour des affaires domestiques; le mal de tête et le malaise qu'on éprouve bientôt dans ces chambres provient de la respiration du gaz oxide de carbone. Le gaz oxide de carbone diffère de celui qui cause si souvent des accidens et qui se développe du bois, de la tourbe ou d'autres chauffages incomplètement carbonisés, si l'on ferme trop tôt la clef du fourneau; déjà l'intensité de l'odeur distingue ce gaz de l'oxide de carbone qui n'est que faiblement odorant.

IV. ACIDE MELLITIQUE.

L'acide mellitique ne se rencontre que dans la nature,

avoir, en combinaison avec l'alumine dans un minéral rare appelé mellite. Pour se le procurer on fait digérer la mellite pulvérisée avec du carbonate d'ammoniaque; on filtre et on fait cristalliser la liqueur; on redissout dans l'eau les cristaux du millitate d'ammoniaque et après les avoir précipités au moyen de l'acétate d'oxide de plomb, on filtre et on lave le précipité, on y ajoute de l'eau et on le décompose au moyen du gaz hydrogène sulfuré, qui produit de l'eau et du sulfure de plomb. L'acide mellitique est soluble dans l'eau, et en faisant évaporer la dissolution, on peut l'obtenir sous forme d'une poudre blanche qui montre à peine une trace de cristallisation. Traité par des acides tels que l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, il n'éprouve pas de changement; on peut même l'y échauffer à une température assez élevée sans qu'il se décompose; arrosé d'acide sulfurique, on peut l'échauffer jusqu'à ce que l'acide sulfurique se volatilise, et ce n'est qu'à la chaleur rouge qu'il subit une décomposition en laissant un résidu de charbon. L'acide mellitique a une grande affinité pour les bases, avec la plupart desquelles il forme des sels neutres et insolubles dans l'eau; les sels à bases d'alcalis sont seuls solubles. Avec la potasse il forme aussi une combinaison acide qui est très peu soluble dans l'eau.

Il paraît très probable, d'après quelques recherches, qu'il y a encore un autre acide formé de carbone et d'oxigène et auquel on a donné le nom d'acide croconique à cause de la couleur jaune de ses sels. On obtient cet acide combiné avec la potasse en faisant dissoudre peu à peu dans l'eau la masse noire qui passe dans le récipient lorsqu'on prépare le potassium, et laissant évaporer la dissolution; le croconate de potasse, peu so-

luble dans l'eau, se cristallise très facilement. Si on arrose le croconate de potasse avec de l'alcool auquel on a ajouté moins d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour décomposer le croconate, il reste du sulfate de potasse insoluble, et l'acide croconique se dissout; en faisant évaporer la dissolution on obtient l'acide en cristaux jaunes. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose et laisse du charbon. Il paraît avoir beaucoup d'affinité pour les bases avec plusieurs desquelles il forme des composés insolubles dans l'eau.

COMPOSITION DES COMPOSÉS DE CARBONE ET D'OXIGÈNE ET DES CARBONATES, OXALATES ET MELLITATES.

J'ai déjà rapporté précédemment la manière dont on trouve la composition de l'acide carbonique (p. 85, t. 1); on trouve déjà la composition des carbonates neutres par la détermination de la perte de poids qu'éprouvent plusieurs carbonates, par exemple le carbonate d'oxide de plomb, le carbonate de chaux, lorsqu'on les dépouille de leur acide carbonique en les chauffant au rouge. On détermine en général plus exactement le contenu en acide carbonique en faisant arriver de l'acide hydrochlorique dans un tube gradué où se trouve une quantité pesée du carbonate, et mesurant le volume de l'acide carbonique qui se développe; au moyen de ce volume on calcule facilement la quantité en poids. En faisant rougir du carbonate acide de potasse ou de soude il se dégage de l'acide carbonique, et la combinaison neutre reste. Si l'on prend deux quantités égales d'un de ces carbonates, qu'on calcine l'une, et qu'on décompose le carbonate calciné aussi bien que le carbo-

nate non calciné dans un tube au-dessus du mercure, celui-ci donne un volume d'acide carbonique double de celui qui provient de l'autre, de sorte que le sel neutre contient moitié moins d'acide carbonique que le sel acide. On a trouvé de cette manière, que l'oxigène de l'acide est à l'oxigène de la base comme 2 : 1 dans les sels neutres, comme 4 : 1 dans les sels acides et comme 1 : 1 dans les sels basiques.

Une mesure de gaz oxide de carbone absorbant une demi-mesure de gaz oxigène pour former une mesure d'acide carbonique, et une mesure de cet acide consistant en une mesure de gaz oxigène et en une demi-mesure de vapeur de carbone, il s'ensuit qu'une mesure de gaz oxide de carbone contient une demi-mesure de gaz oxigène et une demi-mesure de vapeur de carbone; la pesanteur spécifique du gaz oxide de carbone doit par conséquent s'élever à 0,9727 $(0{,}5513 \times 0{,}4214)$, et 100 parties de carbone y sont combinées avec 132,615 $\left(\frac{0{,}5513}{0{,}4214}\right)$ parties d'oxigène.

Lorsqu'après avoir recueilli sur du mercure le mélange d'acide carbonique et de gaz oxide de carbone, obtenu en faisant chauffer de l'acide oxalique dans une cornue avec un excès d'acide sulfurique, on y introduit un petit fragment d'hydrate de potasse, l'acide carbonique s'y combine et le gaz oxide de carbone reste sous un volume exactement moitié aussi grand que celui du mélange, si l'on a pris la précaution de ne recueillir ce mélange qu'après l'expulsion complète de l'air atmosphérique hors de la cornue; par conséquent l'acide oxalique contient 100 parties de carbone et 198,92 $\left(\frac{397.845}{200}\right)$ d'oxigène. Différens oxalates, par exemple l'oxalate d'oxide d'argent, se décomposent à une chaleur rouge, de ma-

nière que le métal reste à l'état de régule et qu'il ne se dégage que de l'acide carbonique; or, l'acide oxalique exige, pour se transformer en acide carbonique, un tiers d'oxigène de plus qu'il n'en contient déjà ; d'où il suit, que dans les oxalates neutres l'oxigène de la base est à l'oxigène de l'acide comme 1 : 3. D'autres oxalates, par exemple celui de potasse ou de soude, développent à une chaleur rouge du gaz oxide de carbone et laissent pour résidu un carbonate neutre, d'où résulte encore le même rapport entre l'oxigène de l'acide et celui de la base. La composition des oxalates acides est tout aussi facile à déterminer. Qu'on prenne deux quantités d'oxalate acide de potasse égales en poids, qu'on convertisse l'une par la calcination en carbonate de potasse neutre, et qu'on les fasse ensuite dissoudre toutes les deux dans l'eau ; l'excès d'acide contenu dans la quantité non calcinée éliminera complètement l'acide carbonique de celle qui a été chauffée au rouge, et la dissolution ne contiendra que l'oxalate neutre de potasse, ce que l'on constate sur-le-champ au moyen des papiers réactifs; par conséquent l'oxalate acide de potasse contient deux fois autant d'acide que le sel neutre. Veut-on faire la même expérience avec le sel le plus riche en acide, il faut en convertir trois parties en carbonate, pour obtenir de l'oxalate neutre de potasse au moyen d'une quatrième partie de sel non calcinée ; cet oxalate contient par conséquent quatre fois autant d'acide que le sel neutre.

On a déterminé la composition de l'acide mellitique et des mellitates neutres, en chauffant au rouge avec du deutoxide de cuivre une quantité pesée de mellitate d'oxide d'argent, dont on connaissait le contenu en

oxide d'argent au moyen d'une expérience particulière; aucune trace d'eau ne s'est dégagée. On a calculé le carbone par l'acide carbonique obtenu, et la différence entre les poids réunis de l'oxide d'argent et du carbone et le poids du mellitate d'oxide d'argent, a donné le contenu de l'acide en oxigène. Suivant ces expériences, 100 parties de carbone sont combinées, dans l'acide mellitique, avec 99,46 parties d'oxigène, et dans les mellitates neutres, l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 4.

Si l'on part de la supposition que l'acide carbonique contient 1/2 mesure de vapeur de carbone et 1 mesure d'oxigène, les degrés d'oxigénation du carbone sont composés en volumes de la manière suivante :

2 mesures de gaz acide carb. =	1 mes.	de vap. de car.	+ 2 m.	de gaz	oxigène.
Acide oxalique =	»	»	+ 1 1/2	»	»
2 mes. de gaz oxide de carb. =	»	»	+ 1	»	»
Acide mellitique =	»	»	+ 3/4	»	»

IX. SILICIUM ET OXIGÈNE.

Acide silicique = 100 silicium + 108,3 oxigène.

Acide silicique.

Quoique j'aie déjà signalé l'abondance avec laquelle l'acide silicique est répandu, je reviendrai amplement dans une division à part sur les différentes formes sous lesquelles lui-même et ses composés se présentent à la surface de la terre. Il se rencontre ordinairement à l'état cristallisé; les cristaux sont souvent d'une grande beauté, transparens, incolores, se distinguent par une dureté considérable et ont une densité de 2,6. Il est infusible à la chaleur la plus in-

tense qu'on puisse produire dans le fourneau de fusion et ne se fond en un verre clair qu'au moyen de la flamme alimentée par du gaz oxigène pur (page 11, t. 1). Le quartz et le cristal de roche nous offrent la terre siliceuse presque parfaitement pure. Dans cet état cristallisé elle n'est attaquée ni par l'eau, ni par les acides, et se montre, à la température ordinaire, indifférente à l'égard de toutes les substances, excepté l'acide hydrofluorique. A une température élevée elle appartient parmi les acides les plus puissans, de sorte qu'elle ne dégage pas seulement l'acide carbonique de ses combinaisons, mais même l'acide sulfurique, par exemple, du sulfate de soude ou de potasse. Quelques-unes de ses combinaisons avec la potasse ou la soude sont solubles dans l'eau; en séparant l'acide silicique de cette dissolution, au moyen d'un acide plus fort, on l'obtient doué de propriétés toutes différentes de celles qui caractérisent l'acide cristallisé, de sorte que l'acide silicique présente la répétition des phénomènes dont j'ai fait mention en traitant des acides phosphorique et paraphosphorique. En effet, qu'on fasse fondre 1 partie de quartz pulvérisé avec 4 parties de carbonate de potasse, il se dégagera assez d'acide carbonique pour que l'oxigène de la potasse, devenue libre, soit à celui de l'acide silicique comme 1 : 2 ; le carbonate de potasse ajouté en excès n'éprouvera pas de décomposition, et la masse fondue se dissoudra complètement dans l'eau. Qu'on étende cette dissolution de manière qu'il y ait environ 20 parties d'eau sur une partie de silicate de potasse, et qu'on ajoute assez d'acide à la liqueur pour saturer exactement la potasse, l'acide silicique ne sera pas précipité. Mais qu'on verse l'acide dans une dissolution

concentrée de silicate de potasse, la silice se séparera en gelée et ne se dissoudra pas, quand même on ajouterait beaucoup plus d'eau que n'en aurait exigé le silicate de potasse, pour ne pas être précipité par les acides.

Si l'on fait évaporer la dissolution de l'acide silicique, celui-ci se prend en une gelée transparente, laquelle, étant desséchée parfaitement, forme une poudre blanche; dans cet état, il est entièrement insoluble dans l'eau et dans les acides. Calciné au rouge, il abandonne un peu d'eau, qu'il n'avait condensée qu'en vertu de sa porosité et qu'il ne tarde pas à reprendre au contact de l'air; l'acide silicique ne paraît pas former de combinaison chimique avec l'eau. Veut-on préparer la silice chimiquement pure pour des expériences exactes, on fait fondre du quartz pulvérisé avec du carbonate de potasse, on arrose la fonte avec de l'eau, on la sature d'acide hydrochlorique, on évapore la dissolution à siccité et l'on ajoute au résidu un peu d'acide hydrochlorique et de l'eau pure; on lave la poudre, on la fait sécher et on la calcine au rouge.

Une dissolution de silicate de potasse ajoutée à différens sels dissous, détermine la précipitation de silicates insolubles dans l'eau; c'est de cette manière qu'on peut préparer les silicates de baryte, de chaux, d'alumine, d'oxide de plomb, etc. Mais dans ces combinaisons l'affinité de l'acide pour la base est tellement faible, que les acides les moins forts, par exemple, l'acide carbonique ou l'acide acétique, suffisent pour la détruire. Cependant, à une température élevée, l'acide silicique surpasse en affinité les acides les plus puissans, au point que beaucoup de silicates préparés au moyen de la chaleur, par exemple les silicates de potasse et d'alumine, de

magnésie et de chaux, résistent aux acides les plus énergiques, excepté l'acide hydrofluorique.

On a déterminé la composition de l'acide silicique, seul degré d'oxidation du silicium qui soit encore connu, en prenant le poids dont s'accroît le silicium pur en se combinant avec l'oxigène; or, 100 parties de silicium s'unissent, en vertu de cette expérience, à 108,3 parties d'oxigène; donc, 100 parties d'acide silicique contiennent 48,02 parties de silicium et 51,98 parties d'oxigène. La loi qui préside à la composition des silicates a été déterminée en évaluant les poids de l'acide silicique et de la base pour différens sels; on a trouvé de cette manière cinq séries différentes de silicates. L'oxigène de la base y est à celui de l'acide comme 1 : 1, comme 1 : 2, comme 1 : 3, comme 1 : 4, et comme 1 : 6; les combinaisons qui réalisent les rapports comme 1 : 4 et 1 : 6 sont rares, et l'on ne peut démontrer par des argumens décisifs laquelle des autres combinaisons est le sel neutre.

X. BORE ET OXIGÈNE.

Acide borique = 100 bore + 220,6 oxigène.

Acide borique.

L'acide borique se rencontre dans la nature, tant sous la forme d'acide libre que sous celle de borate de soude. Des vapeurs d'eau chaudes sourdent de la terre dans les contrées volcaniques, près de Siéna, en Toscane, notamment à Cherchiajo, Monté-Cerbato et dans d'autres endroits; elles contiennent de l'hydrogène sulfuré, des parties bitumineuses et entraînent avec elles mécaniquement de l'acide borique. Si c'est à la pente

des montagnes qu'elles jaillissent de la terre, elles s'échappent librement dans l'air, et l'eau condensée s'écoule; si c'est au contraire dans des fossés profonds qu'elles se font jour, l'eau ne peut s'écouler, les vapeurs qui arrivent sans cesse remuent le sol argileux et il se produit des marais fangeux, auprès desquels on établit plusieurs constructions pour obtenir facilement l'acide borique. On lave la vase avec de l'eau bouillante; on laisse déposer le liquide, et après l'avoir décanté et concentré, on l'abandonne à la cristallisation. La substance employée fournit ainsi 3 à 4 pour cent d'acide borique, qu'on peut obtenir tout-à-fait pur en le faisant cristalliser de nouveau. On extrait l'acide borique du borax, qui consiste en soude, en acide borique et en eau, et sur lequel je reviendrai à propos des sels de soude, en faisant dissoudre une partie de borax dans 4 parties d'eau chaude, et ajoutant de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce que le papier de tournesol soit fortement rougi; l'acide borique se sépare en paillettes cristallines par le refroidissement de la liqueur; on le lave un peu avec de l'eau froide et on le calcine au rouge pour le débarrasser de l'acide adhérent.

L'acide borique est incolore, se fond à la chaleur rouge en un verre incolore, et 100 parties d'eau en dissolvent 3 parties à 10° et 8 parties à 100°. La dissolution a une saveur faible et à peine aigrelette; elle rougit le papier de tournesol et brunit le papier jaune de curcuma, dernière propriété, qui autrement n'appartient qu'aux bases. Il cristallise en paillettes de la dissolution chaude et renferme alors 43,62 parties d'eau, dont il abandonne la moitié à une douce chaleur en s'effleurissant; une température un peu plus élevée lui

en fait perdre également l'autre moitié. Exposé à l'air, l'acide borique fondu attire de nouveau son eau et se délite.

A la température ordinaire, il n'a que peu d'affinité pour les bases; à une température élevée il déplace les acides les plus forts. Il se combine dans des proportions très différentes avec les bases; on ne saurait déterminer avec certitude laquelle de ces proportions constitue la neutralité : ce qu'il y a de plus vraisemblable, c'est que le borax, dans lequel l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 6, est un sel neutre.

On peut déterminer, sinon exactement, au moins d'une manière approximative, la composition de l'acide borique par l'augmentation de poids qui a lieu lorsque le bore s'oxide pour passer à l'état d'acide borique. On trouve ainsi qu'il contient 68 pour cent d'oxigène. Mais l'oxigène de la soude et de l'eau devant exister dans le borax en rapport simple avec l'oxigène de l'acide borique, ainsi que cela s'observe pour tous les autres sels, il a été possible de calculer plus exactement encore le contenu en oxigène par la détermination scrupuleuse de l'eau et de la soude, et l'on a trouvé de cette manière 68,81 pour cent d'oxigène.

B. OXACIDES A RADICAL COMPOSÉ.

(*a*) CARBONE, HYDROGÈNE ET OXIGÈNE.

Le procédé organique produit dans les plantes et dans les animaux, un très grand nombre de combinaisons du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène, dont il n'y a que quelques-unes, peu nombreuses et rares, qui possèdent les propriétés de bases; la plupart ont une tenue ou indifférente ou acide. De ces combinaisons résultant du procédé organique, on peut par la fermentation, la distillation, l'oxidation, le traitement, avec des acides ou des alcalis, en développer beaucoup d'autres, qui se comportent également d'une manière indifférente ou jouent le rôle d'acides. Le caractère essentiel d'un acide résidant dans la propriété de s'unir avec les bases pour former des sels, et tous les autres caractères étant plus ou moins accidentels ou si peu constans que beaucoup d'acides en sont tout-à-fait dépourvus, nous ne pouvons traiter ici que des combinaisons qui produisent une série de sels et se distinguent particulièrement sous ce rapport. Beaucoup de ces combinaisons ne jouent notamment le rôle d'acides qu'à l'égard des bases les plus puissantes, se comportent au contraire d'une manière indifférente avec les bases faibles, et ne fournissent que peu ou pas de sels importans; le sucre et l'amidon, par exemple, appartiennent à cette catégorie. Ce serait à tort qu'on placerait dans le chapitre des acides l'histoire de ces substances, qui, du reste, se rangent sous d'au-

tres rapports parmi les plus importantes de la chimie. Au contraire, il convient de traiter immédiatement après les acides inorganiques, les acides, par exemple l'acide tartrique, qui, en vertu de leur forte affinité pour les bases, forment une longue série de sels, ou ceux qui sont particulièrement importans et intéressans par leurs sels, par exemple, l'acide gallique. En effet, la propriété la plus importante de ces corps est qu'ils sont des acides, et ils ne se distinguent des acides inorganiques qu'en ce que leur radical est composé; car ils ne montrent rien dans leurs sels et dans leur tenue ultérieure qui les en distingue essentiellement. Cet arrangement permet en outre de décrire plus tard leurs sels avec ceux des acides inorganiques à la suite des différens métaux.

I. ACIDE ACÉTIQUE.

Parmi les acides formés de carbone, d'hydrogène et d'oxigène, l'acide acétique est sans contredit le plus important et le plus utile. Il se trouve tout formé dans la sève de diverses plantes, particulièrement dans celle des arbres. Il se produit lors de la distillation sèche de la plupart des combinaisons organiques non volatiles, lors du passage des combinaisons volatiles par des tubes médiocrement incandescens, et par suite aussi lors de la combustion incomplète de substances organiques. Enfin on l'obtient par l'oxidation de l'alcool, et c'est là-dessus que repose la manière ordinaire de le préparer, qui consiste à mettre des liqueurs spiritueuses, telles que l'eau-de-vie, le vin ou la bière, en contact avec l'oxigène de l'air. Étendu d'eau, il constitue le vinaigre qu'on

emploie généralement, soit pour donner un goût agréable aux viandes, soit pour les préserver contre la putréfaction. Tout faible acide qu'il est, il forme un grand nombre de sels importans, que je rapporterai en traitant des différentes bases elles-mêmes.

Comme l'acide acétique se forme dans la carbonisation du bois, on a essayé de se le procurer tant par des canaux pratiqués sous la meule (p. 243, t. 1), que par voie de distillation dans de grands cylindres en fer. Ce procédé fournit les meilleurs résultats. J'ai déjà mentionné précédemment (p. 240, t. 1) les phénomènes auxquels il donne lieu : les deux liquides qui se développent par le refroidissement des gaz se séparent quand on les laisse reposer quelque temps, et au moyen d'une pompe ou d'un robinet, lorsqu'on opère la fabrication sur une grande échelle, on peut facilement dissocier la partie aqueuse d'avec la partie oléagineuse. On sature avec de la chaux ou avec de la craie (formée de chaux et d'acide carbonique) le liquide aqueux, qui consiste principalement en acide acétique et en huile pyrogénée, dissous dans l'eau ; l'huile pyrogénée se sépare en majeure partie, l'acide carbonique (quand on s'est servi de la craie) se dégage, et la liqueur est une dissolution d'acétate de chaux. On la fait évaporer jusqu'à ce qu'elle ait acquis une densité de 1,116, et l'on y ajoute du sulfate de soude. Les bases échangeant alors leurs acides, il se sépare du sulfate de chaux, qui est seulement soluble dans 500 parties d'eau, et de l'acétate de soude reste en dissolution. On amène celle-ci par la concentration à une densité de 1,23 à 1,24 et on la laisse cristalliser dans des vaisseaux particuliers. En concentrant l'eau-mère par l'évaporation, on obtient de nouveaux cristaux, et l'on ré-

pète cette opération jusqu'à ce qu'on n'en gagne plus; en faisant brûler à l'air libre ce qui à la fin ne cristallise pas, on obtient du carbonate de soude pour résidu. On échauffe avec beaucoup de précaution l'acétate de soude cristallisé dans une grande chaudière en fer jusqu'à ce que toute l'huile pyrogénée se soit décomposée; on le dissout ensuite dans l'eau, et après avoir filtré et concentré la liqueur, on en retire des cristaux parfaitement purs. On concasse ceux-ci, on les met dans une chaudière en fer et on y ajoute de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour former du sulfate de soude, qui se dépose au fond du vase sous forme de petits cristaux ou de poudre. La liqueur qui le surnage consiste en acide acétique devenu libre et tenant encore un peu de sulfate de soude en dissolution. On l'obtient à l'état de pureté par la distillation; l'acide qui passe en dernier lieu est coloré et un peu empyreumatique. On doit opérer la distillation de l'acide acétique destiné aux usages domestiques dans des alambics pourvus de chapiteaux et de serpentins en argent. L'acide obtenu ainsi contient environ 41 pour cent d'acide acétique anhydre; pour les usages culinaires on doit l'étendre d'eau.

Dans plusieurs contrées on a exécuté à grands frais cette méthode de se procurer l'acide acétique comme produit secondaire de la carbonisation du bois au moyen d'un liquide qui se perd sans emploi; mais on a été obligé de l'abandonner presque partout, soit que les modes de dépuration aient causé de grandes dépenses par la consommation de l'acide sulfurique, par la longueur et la difficulté des opérations et par la main-d'œuvre, sans qu'il fût en aucune manière possible de les simplifier et de les perfectionner, soit parce qu'on a étudié

maintenant si bien et simplifié tellement l'ancienne méthode de fabriquer le vinaigre au moyen de liqueurs spiritueuses, qu'elle a atteint le même degré de perfection que la fabrication de l'acide sulfurique.

La transformation de l'alcool en acide acétique se fait par absorption de gaz oxigène, lorsqu'on détermine une combustion lente de ce corps, soit au moyen du platine très divisé, pour constater l'exactitude du fait d'une manière claire et facile, soit au moyen de l'addition d'un ferment pour l'exécution en grand. On obtient le platine très divisé en précipitant une dissolution de chlorure de platine par l'hydrogène sulfuré et exposant le sulfure de platine à l'air pour oxider le soufre. Quand on lave le résidu, le platine reste presque entièrement pur. On met ce platine dans une petite capsule *b* (*fig.* 16) placée sur une assiette. Dans la tubulure de la cloche s'engage un entonnoir à orifice *a* assez effilé pour que l'alcool qu'on y verse ne tombe que très lentement et goutte à goutte sur le platine. La cloche repose sur de petits supports, afin que l'air atmosphérique puisse affluer. L'acide acétique qui se produit alors d'une manière continue ruisselle le long des parois de la cloche et peut être recueilli facilement. En faisant l'expérience en vase clos, on peut trouver que l'alcool se convertit seulement en eau et en acide acétique, sans produire de l'acide carbonique.

Alcool = 12 m. gaz hydrogène + 4 m. vap. de carb. + 2 m. de gaz oxigène.
4 m. gaz oxigène.

Ac. acét. = 6 m. gaz hydrogène + 4 m. vap. de carb. + 3 m. de gaz oxigène.
Eau = 6 » » + 3 m. gaz oxigène.

Les fermens opèrent la même oxidation graduelle

que détermine le platine, excepté qu'ils la produisent à une température plus basse encore, savoir entre 30 et 40°. Les fermens les plus actifs sont les substances qui contiennent de l'albumine végétale ou du gluten, par exemple, le suc exprimé des betteraves ou des pommes de terre (helianthus tuberosus), une dissolution de sucre brut, de la bière faible, etc.; mais plusieurs autres matières azotées peuvent aussi servir à cet usage. La fermentation une fois commencée, l'acide acétique lui-même l'active puissamment. L'alcool ne doit pas être employé à l'état concentré; on doit l'étendre de 8 à 9 parties d'eau. La fermentation de l'acide acétique consistant en une oxidation de l'alcool au moyen de l'oxigène atmosphérique, il faut, à la température requise, multiplier autant que possible les points de contact entre l'alcool et l'air. Ce résultat s'obtient le mieux en remplissant un tonneau B (*fig.* 17) de copeaux de bois et ajustant à la partie supérieure du tonneau un réservoir cylindrique *b*, dont le fond est percé d'un grand nombre de petits trous. Pour faire en sorte que l'alcool ne s'écoule que goutte à goutte, on fait passer par ces trous des fils noués au-dessus des trous, ce qui les empêche de sortir. Avant d'introduire les copeaux de bois dans le tonneau B, on les laisse tremper dans du vinaigre très fort jusqu'à ce qu'ils en soient imbibés complètement. L'alcool, versé avec le ferment dans le réservoir supérieur, tombe goutte à goutte sur les copeaux de bois, et ce en passant de l'un à l'autre. L'air atmosphérique qui afflue en bas par les trous *cc*, d'un diamètre d'environ un demi pouce, et qui s'échappe de nouveau en haut par huit tubes de verre ouverts, passant par le réservoir cylindrique, perd tant d'oxigène par son contact multi-

lié avec l'alcool, qu'à l'endroit d'où il sort une bougie llumée s'éteint, et que l'alcool qui s'écoule en bas se ·ouve déjà à demi converti en vinaigre. Quand on le erse encore une fois sur un tonneau, la conversion en inaigre s'achève, de sorte qu'il ne faut que quelques eures pour cela. La combinaison de l'oxigène atmo- ›hérique avec l'alcool développe tant de chaleur que, ι température de l'appartement étant de 15°, celle du ›nneau s'élève au-dessus de 30°. La régularisation de ette température et du courant d'air qui en résulte, st le point le plus important dans cette méthode de fa- riquer le vinaigre. Quelques phénomènes particuliers ui s'opèrent dans celle-ci et dans les autres méthodes, eront mentionnés dans un autre endroit, savoir, dans chapitre consacré à la théorie chimique de la prépa- ation des alimens. Je rapporterai à la même occasion ι fabrication du vinaigre de bière, de vin et d'autres ubstances spiritueuses, qui repose d'ailleurs sur le rincipe énoncé, mais qui, en général, n'a encore été [ue très peu perfectionnée par une théorie conforme à ı vérité.

L'acide acétique préparé de cette manière est étendu le beaucoup d'eau et renferme en outre des substances trangères provenant soit du ferment, soit de corps trangers contenus dans l'alcool ou dans les liqueurs piritueuses, soit de la décomposition du vinaigre lui- nême. On peut séparer l'acide acétique de ces matières trangères par la distillation ; il passe d'abord un acide cétique très dilué et contenant quelquefois un peu d'al- ool ; l'acide plus concentré ne se distille que plus tard t à la fin de la distillation se fait une décomposition les mélanges étrangers, qu'on peut arrêter puissamment

par une addition de 5 pour cent de charbon récemment calciné au rouge. Les points d'ébullition du vinaigre concentré, du vinaigre dilué et de l'eau ne différant que très peu entre eux, il est impossible de concentrer cet acide acétique aqueux par des distillations répétées. Pour des usages pharmaceutiques on le sature quelquefois avec du carbonate de soude, on fait évaporer la dissolution plus ou moins, suivant le degré de concentration auquel on veut porter l'acide acétique, on ajoute 0,922 partie d'acide sulfurique concentré pour une partie du carbonate de soude employé et supposé anhydre, et on distille l'acide acétique. Suivant qu'il contient de l'acide sulfureux ou de l'acide sulfurique, on y ajoute un peu de peroxide de manganèse réduit en poudre très ténue ou un peu d'acétate de soude, et l'on procède à une nouvelle distillation. Celle-ci se fait avec les mêmes dispositions que pour l'acide nitrique (p. 39). Le carbonate de soude ne doit point contenir de chlorures et doit être préféré au carbonate de potasse, qu'on n'en peut exempter si facilement, sans quoi on obtient un acide acétique contenant de l'acidè hydrochlorique.

Pour obtenir l'acide acétique le moins aqueux possible on décompose par le sulfate acide de potasse de l'acétate d'oxide de plomb qui, sous le nom de sucre de plomb, se trouve partout dans le commerce à un état de grande pureté. L'acétate d'oxide de plomb contient 14,3 pour cent d'eau de cristallisation, dont on le dépouille en l'échauffant très doucement dans une capsule jusqu'à ce qu'il fonde, remuant sans cesse et soigneusement sans discontinuer la caléfaction, et n'élevant davantage la température qu'au moment où il commence a se solidifier. On doit conduire le feu très doucement

et avec précaution et l'interrompre seulement quand le sel a pris la forme d'une poudre sèche. On le mêle alors avec du sulfate acide de potasse, échauffé préalablement jusqu'à la fusion tranquille et ne contenant plus que 6,6 pour cent d'eau. Sur 85,70 parties d'acétate d'oxide de plomb anhydre, qu'on obtient de 100 parties du sel cristallisé, on doit employer 71,8 parties de sulfate acide de potasse pour opérer une décomposition complète. Au moyen d'un excès du dernier sel la décomposition se fait plus facilement.

85,70 acét. de pl. =	58,71 ox. de pl.	79,85 sulf. d'ox. de pl. =	58,71 ox. de pl.
	26,99 ac. acét.		21,14 ac. sulf.
	=	46,01 sulf. de potass. =	24,87 potasse.
			21,14 ac. sulf.
71,95 sulfate ac. de potasse =	42,28 ac. sulf.	31,74 acide acétique. =	26,99 ac. acét.
	24,87 potasse.		4,75 eau.
	4,75 eau.		

Obtenu de cette manière, l'acide acétique contient 14,8 pour cent d'eau et constitue le premier hydrate de l'acide acétique. Lorsqu'on essaie de se le procurer tout-à-fait anhydre, en distillant, par exemple, de l'acétate de cuivre ou d'autres acétates, une portion de l'acide acétique se décompose pour produire l'eau nécessaire à l'existence de l'acide acétique. Dans cette décomposition il se forme aussi une substance volatile, semblable à l'alcool et désignée par le nom d'esprit pyro-acétique. D'ailleurs il y a plus de 14,8 pour cent d'eau dans l'acide acétique préparé par la distillation d'acétates, ou par la décomposition de l'acétate d'oxide de plomb sec au moyen de l'acide sulfurique concentré, qui renferme toujours un peu plus de 18,5 pour cent d'eau.

Le premier hydrate de l'acide acétique est incolore, d'une saveur fortement acide et d'une odeur acide particulière. A 16° il devient solide et cristallise en grandes feuilles dont la forme est difficile à déterminer. Il entre en ébullition à 114° et a une densité de 1,063. Lorsqu'on ajoute de l'eau à cet acide, il s'opère une condensation, et la pesanteur spécifique du mélange augmente jusqu'à ce qu'on ait ajouté le double de l'eau contenue dans l'acide, par conséquent, 29,6 parties d'eau sur 100 d'acide; il a alors une pesanteur spécifique de 1,78 * et entre en ébullition à 104. L'addition d'une plus grande quantité d'eau abaisse la pesanteur spécifique, de sorte que l'acide acétique paraît se combiner en deux proportions différentes avec l'eau. L'acide acétique concentré attire très fortement l'humidité de l'air. Le premier hydrate de l'acide acétique dissout le camphre, la colle végétale, les résines, la fibrine du sang et d'autres matières organiques. On ne l'emploie ordinairement que comme matière odorante et il se vend dans de petits flacons remplis de sulfate de potasse concassé sur lequel on verse l'acide.

* Les pesanteurs spécifiques de l'acide concentré, de l'acide étendu et de l'eau diffèrent si peu entre elles, qu'on ne saurait y avoir recours pour déterminer le contenu d'un acide acétique dilué. On atteint ce but en dissolvant une quantité pesée de carbonate de soude ou de potasse dans l'eau et ajoutant à la dissolution, après y avoir plongé du papier de tournesol, une quantité suffisante d'acide acétique pesé, pour que le papier de tournesol commence à rougir. En pesant de nouveau l'acide acétique après la neutralisation, on trouve la quantité qu'on en a employée. Une partie de carbonate de soude calciné au rouge exige pour être saturée 0,963 partie d'acide acétique anhydre, et une partie de carbonate de potasse 0,74 partie.

Échauffé dans un vaisseau ouvert jusqu'au point d'ébullition, l'hydrate de l'acide acétique prend très facilement feu et brûle avec une flamme bleue, semblable à celle de l'alcool, en produisant de l'acide carbonique et de l'eau. La composition de l'acide acétique et des autres acides formés de carbone, d'hydrogène et d'eau, a été déterminée de la même manière que celle de l'acide tartrique. 100 parties contiennent :

47,16 part. de carbone, 5,85 part. d'hydrog., 46,99 part. d'oxig.,

ou bien

4 vol. de vap. de carb, 6 vol. de gaz hydrog., 3 vol. de gaz oxig.

Sa capacité de saturation s'élève à un tiers de son contenu en oxigène ou à 15,665; il appartient aux acides les plus faibles, bien qu'il élimine l'acide carbonique.

Les acides éthérique (lampique) et caséique sont deux corps dont on ne sait encore avec certitude si les propriétés qui les distinguent de l'acide acétique ne sont pas dues à des matières étrangères. On obtient l'acide éthérique en suspendant au-dessus de la mèche d'une lampe (*fig.* 18), qu'on remplit d'éther, une spirale déliée en platine, laquelle, après qu'on l'a échauffée au rouge en allumant l'éther et l'éteignant ensuite de nouveau, opère à une basse température la combustion de l'éther, comme l'éponge de platine produit celle de l'hydrogène (p. 231, t. 1). On peut recueillir dans un récipient l'acide qui en résulte, en plaçant au-dessus de la lampe une cornue dont on a coupé le fond. Cet acide réduit l'oxide d'argent, lorsqu'on l'échauffe avec lui, phénomène que développe d'ailleurs aussi l'acide acétique,

quand il tient une huile volatile en dissolution. L'acide caséique se trouve en particulier dans de vieux fromages.

II. ACIDE FORMIQUE.

La saveur acide des fourmis provient de deux acides, l'acide malique et l'acide formique; l'un et l'autre se trouvent dans la liqueur lancée par les fourmis qu'on irrite. On obtient de l'acide formique, mais impur, en distillant de l'amidon, du sucre de canne, du sucre de lait, du ligneux, de l'acide pectique avec de l'acide sulfurique dilué et du peroxide de manganèse; on l'obtient au contraire très pur en soumettant du sucre, de l'alcool étendu ou de l'eau-de-vie ordinaire à la même distillation. La manière la plus facile de se le procurer consiste à échauffer doucement et à faire distiller une dissolution d'une partie de sucre par 2 parties d'eau, dans un alambic d'une capacité de vingt fois le volume de la dissolution, avec 2 $^1/_2$ à 3 parties de peroxide de manganèse et 6 parties d'acide sulfurique étendu, contenant la moitié de son poids d'acide concentré. Il se développe d'abord de l'acide carbonique et l'on doit bien veiller alors à ce que la masse ne déborde. Ensuite il se distille une dissolution très étendue d'acide formique et du sulfate de protoxide de manganèse reste dans la cornue. Le protoxide de manganèse a donc abandonné la moitié de son oxigène au sucre pour le transformer en acides carbonique et formique. On retire l'acide des fourmis en les arrosant d'eau chaude, les écrasant et ajoutant au suc exprimé un peu plus de carbonate de potasse qu'il n'en faut pour la saturation. Lorsqu'on ajoute du sul-

fate de peroxide de fer à cette liqueur, le peroxide de fer se précipite avec les substances organiques tenues en dissolution ; on décompose l'excès de sulfate de peroxide de fer ajouté avec du carbonate de potasse, et, après avoir évaporé la dissolution filtrée jusqu'à siccité, on fait distiller le résidu avec de l'acide sulfurique. L'acide formique s'obtient concentré et pur, au moyen de sa dissolution étendue, de la même manière que l'acide acétique.

Il n'est pas plus possible d'obtenir l'acide formique entièrement exempt d'eau, qu'il ne l'est de se procurer l'acide acétique dans cet état; il contient encore 19 2/3 pour cent d'eau quand il se trouve au plus haut degré de concentration. Il forme alors un liquide incolore, d'une saveur et d'une odeur acides, et d'une densité de 1,1168. L'addition de l'eau diminue sa pesanteur spécifique.

Échauffé avec un excès d'acide sulfurique, il se décompose en gaz oxide de carbone qui se dégage, et en eau, l'acide sulfurique lui enlevant toute son eau, et son hydrogène se combinant avec assez d'oxigène pour former de l'eau.

100 parties d'acide formique consistent en

32, 54 part. carbone, 2,68 part. hydrog., 64,78 part. oxig.,

ou bien en

2 vol. vap. de carbone, 2 vol. gaz hydrog., 3 vol. gaz oxig.

Traité par l'acide sulfurique, l'acide formique se décompose par conséquent en 2 vol. de vapeur d'eau (= 2 vol. de gaz hydrogène + 1 vol. de gaz oxigène) et en 2 vol. de gaz oxide de carbone (= 2 vol. de vapeur

de carbone + 2 vol. de gaz oxigène). Il appartient aux acides les plus faibles, il surpasse cependant en affinité pour les bases l'acide acétique dont il se distingue, tant par sa composition que par la forme cristalline de ses sels, parmi lesquels un grand nombre, par exemple, les formiates de baryte, de strontiane, de chaux, de deutoxide de cuivre, d'oxide de zinc, etc., se cristallisent très bien. La capacité de saturation de l'acide formique s'élève au tiers de son contenu en oxigène, par conséquent à 21,59. Je rapporterai la formation de l'acide formique par la réaction de la potasse sur l'acide hydrocyanique en traitant de cet acide.

III. ACIDE MALIQUE.

L'acide malique et l'acide oxalique sont les acides les plus répandus dans les plantes, l'acide malique se trouve tantôt libre, tantôt combiné avec des bases, avec la potasse, la chaux, la magnésie et avec des bases végétales, et c'est à lui qu'est due la saveur aigre que donnent les pommes avant la maturité, les sorbes, les baies de sureau, les prunelles et d'autres fruits. Conjointement avec l'acide citrique il se rencontre dans les groseilles à maquereau, dans les groseilles rouges, dans les mirtilles, dans les cerises, dans les fraises et dans les framboises. On obtient le plus facilement l'acide malique au moyen du suc exprimé des prunelles mûres, qu'on précipite avec de l'acétate d'oxide de plomb, après l'avoir filtré. Le malate d'oxide de plomb est insoluble dans l'eau froide et se précipite parfois à l'état de pureté parfaite sous forme cristalline. Souvent aussi le suc contient encore d'autres substances, qui se combinent également

avec l'oxide de plomb, pour produire des composés insolubles. Ceux-ci ne se dissolvant néanmoins pas dans l'eau chaude, on épuise le précipité filtré par l'ébullition avec de l'eau pure, on laisse pendant quelques momens déposer le liquide, et quand il est devenu clair on le fait passer encore chaud par le filtre; le malate d'oxide de plomb dissous se sépare par le refroidissement. On reverse le liquide sur le précipité obtenu précédemment, on l'épuise encore par l'ébullition; on filtre et on laisse pour la seconde fois se déposer du malate d'oxide de plomb; on répète cette opération tant que des cristaux se séparent encore de la liqueur chaude. On lave le malate d'oxide de plomb avec un peu d'eau froide, puis on l'arrose dans un verre avec peu d'eau et on le décompose par un courant de gaz hydrogène sulfuré, dont je rapporterai tantôt la préparation, dans le chapitre des hydracides. Du sulfure de plomb insoluble et de l'eau se forment; l'acide malique devenu libre se dissout dans l'eau. Cet acide malique contient quelquefois de l'acide citrique et de l'acide tartrique : pour l'en délivrer on le transforme en un sel acide en le combinant avec de l'ammoniaque. A cet effet on sature une moitié de l'acide par l'ammoniaque et on ajoute l'autre à la dissolution. Le tartrate acide d'ammoniaque très peu soluble dans l'eau se dissocie le premier, ensuite on obtient le malate acide d'ammoniaque en beaux cristaux, qu'on peut se procurer parfaitement purs à l'aide d'une nouvelle cristallisation, et le citrate d'ammoniaque reste dans la liqueur. Le sel ammoniacal sert à reproduire le malate d'oxide de plomb, et celui-ci fournit l'acide malique tout-à-fait pur au moyen de l'hydrogène sulfuré. L'acide malique se cristallise, lorsque comme pour l'a-

cide tartrique, on évapore la liqueur avec précaution jusqu'à consistance de sirop.

Soumis à la distillation, les cristaux de l'acide malique perdent d'abord de l'eau, ensuite l'acide lui-même se décompose : il ne reste que peu de charbon pour résidu, et outre les produits qui résultent ordinairement de la distillation de substances végétales, il passe un acide particulier, savoir l'acide pyromalique. Traité à l'ébullition par l'acide nitrique, l'acide malique se transforme en acide oxalique.

100 parties d'acide malique consistent en

41,84 part. de carb., 3,42 part. d'hydrog., 54, 74 part. d'oxig.,

ou en

4 vol. de vap. de carb., 4 vol. de gaz hydrog., 4 vol. de gaz oxig.

L'acide malique est un acide fort, et fournit avec les bases un grand nombre de sels, dont pas un seul n'offre assez d'importance pour que je doive y revenir en particulier. Il forme des sels acides, neutres et basiques; dans les sels neutres l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 1 : 4. Le malate neutre de baryte est très soluble dans l'eau ; les sels acides de potasse, d'ammoniaque et de chaux sont facilement dissous par l'eau et cristallisent bien. Il en est de même quant au sel neutre de zinc.

IV. ACIDE CITRIQUE.

L'acide citrique se rencontre dans les sucs acides de différens végétaux, dans celui des citrons, des groseilles rouges, des grains de raisin non encore mûris et des

gratte-cus. C'est du suc exprimé des citrons qu'on l'extrait le plus facilement. On laisse ce suc quelque temps en repos, le flegme qui y est en suspension, se dépose alors, et on le sépare du liquide par décantation et filtration. On ajoute à celui-ci, par petites portions et en remuant sans cesse, de la craie (carbonate de chaux) en poudre, jusqu'à ce que l'acide soit saturé de chaux. Alors l'acide carbonique se dégage et le citrate de chaux se rassemble sur le fond à l'état de poudre insoluble. On décante la liqueur claire au moyen d'un siphon, on réunit le citrate de chaux sur le filtre et on le lave à l'eau chaude, jusqu'à ce que celle-ci passe à travers le filtre sans se colorer. Alors on décompose le citrate de chaux avec de l'acide sulfurique concentré, dont on prend 9 parties sur 10 parties de craie employée et auquel on ajoute 40 à 50 parties d'eau. On verse l'acide par petites portions et en remuant continuellement. Le sulfate de chaux qui se forme est soluble dans 500 parties d'eau, l'acide citrique l'est au contraire dans 0,5 partie d'eau chaude et dans 0,75 partie d'eau froide; on sépare l'acide citrique dissous du sulfate de chaux par la filtration. On fait évaporer la dissolution de l'acide citrique au moyen d'une capsule de porcelaine placée dans une dissolution de chlorure de calcium (p. 400, t. 1), jusqu'à ce qu'il apparaisse une peau cristalline sur sa surface; on met alors immédiatement la capsule de côté afin que l'acide se cristallise, ce qui arrive dans l'espace de 3 à 4 jours. Lorsque la dissolution contient du citrate de chaux, celui-ci empêche la cristallisation d'avoir lieu, et on doit le décomposer par une addition d'acide sulfurique; un léger excès d'acide sulfurique ne met au contraire pas d'obstacle à la cristallisation.

Les cristaux de l'acide citrique sont incolores et transparens; ils ne s'altèrent pas à l'air. Lorsqu'on fait cristalliser par le refroidissement une dissolution d'acide citrique saturée à 100°, l'oxigène de l'eau, dans les cristaux qu'on obtient, est à celui de l'acide comme 1 : 4. On peut les fondre sans qu'ils perdent encore de l'eau, qu'on ne peut expulser qu'au moyen de bases énergiques. Lorsqu'on fait évaporer à l'air une dissolution d'acide citrique, on obtient au contraire de grands cristaux, dans lesquels l'oxigène de l'eau est à celui de l'acide comme 1 : 3, et qui s'effleurissent à 50°, en abandonnant la moitié de leur eau. Échauffé au-delà de 100°, l'acide entre en fusion et forme un liquide sirupeux et brun, d'où l'on ne peut plus retirer l'acide en cristaux. Une chaleur plus forte encore le décompose complètement en charbon, qui reste, et en acide carbonique, en hydrogène carboné, en une huile empyreumatique, en acide acétique, et en un acide particulier nommé acide pyro-citrique, qui se dégagent.

100 parties d'acide citrique consistent en

41,49 part. carbone, 3,43 part. hydrogène, 55,08 part. d'oxigène,

ou en

4 vol. vapeur de carbone, 4 vol. gaz hydrogène, 4 vol. gaz oxigène.

Dans les citrates d'oxide d'argent et de soude, l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 4 : 1 ; dans le citrate de cuivre, ce rapport est au contraire comme 3 : 1. Quand on fait sécher le citrate de soude, dont on peut élever la température à 200°, il ne perd pas seulement toute l'eau de cristallisation, mais il exhale

encore 1/3 atome d'eau en sus, de sorte qu'il reste uni à la base un acide formé de

	4 vol. vapeur de carbone,	4 vol. gaz hydrogène,	4 vol. gaz oxigène,
—		2/3 » »	1/3 » »
	4 vol. vapeur de carb.,	3 1/3 vol. gaz hydrog.,	3 2/3 vol gaz oxigène.

Cette propriété remarquable fait présumer qu'il est permis de considérer l'acide citrique comme composé d'une manière analogue aux acides sulfovinique, sulfonaphthalique, benzoïque, etc.; par conséquent comme formé de

acide carboniq. =	4 vol. gaz oxig.,	2 v. vap. de carbone	
+ hydr. carboné =		2 » »	4 v. gaz hydrogène
	4 vol. gaz oxig.	4 v. vap. de carbone	4 v. gaz hydrogène.

Que dans les combinaisons d'acides ainsi composés avec quelques bases, par exemple dans le benzoate d'oxide d'argent, une partie de l'hydrogène carboné se porte quelquefois sur l'oxigène de l'acide, c'est un fait qui sera développé amplement plus loin, à propos de cette classe d'acides. Cette manière d'envisager la composition de l'acide citrique nous permettrait en même temps d'admettre que l'affinité de certaines bases et la température peuvent déterminer les mêmes élémens à produire d'autres combinaisons, par exemple, une combinaison d'acide oxalique, de benzine et d'eau.

Benzine =	2 vol. carbone,	2 vol. hydrogène,	
eau =		2 » »	1 vol. oxigène,
acide oxalique =	2 » »		3 » »
	4 vol. carbone,	4 vol. hydrogène,	4 vol. oxigène.

On ne doit attacher de valeur à ces équivalences que pour autant qu'elles peuvent nous conduire à des essais propres à déterminer la cause en vertu de laquelle le rapport dans la composition des citrates est si différent; c'est un fait qu'on a remarqué pour la première fois dans les citrates. Jusqu'ici on n'a pu séparer de l'hydrogène carboné par la distillation des citrates, comme cela a réussi pour les benzoates.

Les acides citrique et malique ayant été trouvés composés absolument de la même manière, sont des substances isomères.

L'acide citrique est un acide fort et produit des sels avec toutes les bases. Les sels alcalins sont solubles, ceux des terres et des autres oxides métalliques sont pour la plupart insolubles dans l'eau, mais solubles dans un excès d'acide citrique. Parmi ces sels, il n'y en a que peu sur lesquels je doive revenir plus loin.

On connaît l'application du jus de citron à la préparation des limonades et à d'autres usages. Lorsqu'on ne peut se procurer facilement du jus de citron frais, on emploie un mélange de 1 partie d'acide citrique et de 24 parties de sucre réduit en poudre fine et tamisé, auquel on ajoute un peu d'huile de citron. Lorsqu'on veut se servir de ce mélange, on le fait dissoudre dans une quantité d'eau plus ou moins grande, suivant le degré de concentration qu'on désire obtenir.

On emploie beaucoup l'acide en teinture, particulièrement pour teindre au moyen du safre; on s'en sert aussi dans l'impression des papiers peints. En Angleterre, où l'on peut facilement transporter le jus de citron des contrées dans lesquelles les citronniers prospèrent, on le prépare dans des fabriques. On a également

essayé chez nous de l'extraire des groseilles rouges à peu près par la même méthode que du jus de citron : 100 parties du jus employé donnent 1 d'acide citrique.

V. ACIDE TARTRIQUE.

L'acide tartrique se rencontre à l'état de tartrate acide de potasse dans les tamarins, dans l'oseille, et particulièrement dans les grains de raisin : souvent ceux-ci le contiennent également à l'état de tartrate neutre de chaux. Je rapporterai, à propos des sels de potasse, de quelle manière on extrait le tartre (le tartrate acide de potasse) du vin et comment on le purifie ; c'est au moyen du tartre purifié qu'on prépare l'acide tartrique. A cet effet on commence par saturer l'excès d'acide avec de la craie bien pulvérisée, en faisant bouillir de l'eau dans un vase et y projetant alternativement et par portions de la craie et du tartre ; sur 10 parties de tartre il faut environ 4 parties de craie. L'acide en excès chasse l'acide carbonique, et du tartrate neutre de chaux, qui n'est que très peu soluble dans l'eau, se rassemble au fond du vase. La liqueur retient la moitié de l'acide tartrique à l'état de tartrate neutre de potasse, qui n'éprouve pas d'altération de la part du carbonate de chaux : on y ajoute une dissolution de chlorure de calcium qui le décompose entièrement. Le chlorure de calcium s'obtient comme produit secondaire dans plusieurs opérations, ainsi que je le dirai en traitant de ce corps lui-même. On filtre le tartrate de chaux, on le lave et on le décompose avec de l'acide sulfurique étendu de trois à quatre fois son poids d'eau : il faut pour cela prendre un poids d'acide sulfurique concentré double de celui

de la craie employée à la saturatiun du tartrate de potasse; par conséquent, environ 51,8 parties d'acide sulfurique pour 100 parties de tartre. On dissocie l'acide tartrique dissous d'avec le sulfate de chaux par la filtration, le lavage et le pressage; on fait alors évaporer la liqueur, et s'il se dépose du gypse dans le cours de l'opération, on le sépare par voie de décantation. On continue l'évaporation jusqu'à ce que la liqueur ait atteint la consistance d'un sirop clair. L'évaporation se fait le mieux au moyen d'une capsule de porcelaine placée dans une dissolution de chlorure de calcium. Le liquide étant, à une basse température, trop épais pour donner de bons cristaux, la cristallisation elle-même s'opère le mieux dans un endroit échauffé. Le tartrate de chaux, si l'acide tartrique en tient en dissolution, met obstacle à la cristallisation; un léger excès d'acide sulfurique la favorise au contraire. Les cristaux formés s'obtiennent parfaitement purs au moyen d'une nouvelle cristallisation. Lorsque la dissolution est brune, on peut la décolorer entièrement avec une petite quantité de charbon animal. Lorsqu'elle contient de l'acide sulfurique, on l'en délivre aisément à l'aide d'un peu d'oxide de plomb, avec lequel il forme un sel insoluble.

Les cristaux de l'acide tartrique sont incolores, transparens et n'éprouvent pas d'altération de la part de l'air. Echauffé jusqu'à ce qu'il se décompose, il ne donne point d'eau, et c'est seulement au moyen d'une base qu'on peut le priver de celle qu'il contient et qui s'élève à environ 11,94 pour cent. Soumis à la distillation, il se décompose intégralement en charbon qui reste, et en acide carbonique, en hydrogène carboné, en une huile empyreumatique, en acide acétique, en

eau et en un acide particulier, cristallisable, nommé acide pyro-tartrique, tous corps qui se dégagent.

L'acide tartrique est très soluble dans l'eau; une partie de ce liquide bouillant en dissout 2 d'acide; il a une saveur fortement acide. Une dissolution diluée se décompose par le contact de l'air, en se moisissant et se transformant partiellement en acide acétique. L'acide nitrique le convertit en acide oxalique; traité par l'acide sulfurique, il produit de l'acide acétique en se décomposant.

100 parties contiennent

36,8060 p. carbone, 3,0045 p. hydrogène, 60,1895 p. oxigène,

ou bien

4 vol. vapeur de carbone, 4 vol. gaz hydrogène, 5 vol. gaz oxigène.

Sa capacité de saturation s'élève à un cinquième de son contenu en oxigène, savoir à 12,038. Il appartient parmi les acides les plus forts et ne le cède que fort peu aux acides sulfurique et oxalique en affinité pour les bases, avec lesquelles il forme plusieurs sels intéressans, qui seront décrits dans le chapitre des sels. Des acides faibles, comme l'acide borique, l'acide arsénieux et l'oxide d'antimoine, jouent avec lui le rôle de bases; avec les deux derniers il forme des sels doubles qui se cristallisent très bien.

Si on échauffe l'acide tartrique jusqu'à ce qu'il perde environ $^1/_{10}$ de son poids, on obtient après le refroidissement une masse gommeuse, transparente, qui ne se dissout dans l'eau que quand on la laisse pendant longtemps en contact avec ce liquide. Les propriétés de ses sels sont tout-à-fait autres que celles des tartrates; ce n'est qu'après une longue digestion dans l'eau qu'ils re-

couvrent de nouveau les propriétés de tartrates. Cet acide mérite encore un examen ultérieur.

L'acide tartrique sert en grand pour la teinture, pour l'impression des papiers peints et pour d'autres usages semblables, pour lesquels on le prépare dans des fabriques, de sorte qu'il se rencontre partout dans le commerce.

VI. ACIDE RACÉMIQUE.

L'acide racémique n'offre que peu d'intérêt, à cause de sa rareté et du petit nombre de ses applications. Il paraît que c'est par hasard qu'on l'a obtenu dans la préparation de l'acide tartrique, au moyen d'un tartre des Vosges. On ignore jusqu'ici s'il n'existe pas également dans des espèces de tartre provenant de beaucoup d'autres contrées. La plupart des chimistes en ont obtenu une quantité suffisante pour étudier les phénomènes remarquables qu'il opère. En effet, il est composé tout-à-fait comme l'acide tartrique, et il se combine avec les bases dans les mêmes rapports que cet acide, de telle sorte qu'à chaque tartrate correspond un racémate. Mais par mainte propriété physique et chimique, il s'en écarte tellement, qu'il doit non-seulement passer pour un acide particulier, mais qu'on peut encore le distinguer et le séparer de l'acide tartrique avec la plus grande facilité. Ces deux acides se comportent donc l'un à l'égard de l'autre comme les acides phosphorique et paraphosphorique, et par le grand nombre des combinaisons qu'ils forment, ils offrent bien plus d'occasions que ceux-ci pour étudier cet ob-

jet intéressant. L'acide racémique n'est soluble que dans 5,7 parties d'eau froide, et se sépare facilement de sa dissolution en beaux cristaux incolores. Échauffé, il perd 10,653 pour cent d'eau et s'effleurit; une chaleur plus forte n'en dégage pas davantage sans le décomposer. Mais lorsqu'on le combine avec de l'oxide de plomb, celui-ci expulse encore autant d'eau que l'efflorescence en a fait sortir. Les cristaux de l'acide racémique contiennent par conséquent deux fois autant d'eau que ceux de l'acide tartrique, dont ils se distinguent aussi par la forme. Les sels que l'acide racémique forme avec les alcalis ressemblent à ceux de l'acide tartrique quant à la solubilité; mais ils en diffèrent par la forme; le racémate double de soude et d'ammoniaque est le seul qui partage la même forme cristalline avec le tartrate correspondant. En ajoutant de l'acide tartrique à une dissolution de chaux dans l'eau, on n'obtient un précipité qu'après un certain laps de temps, et le précipité est cristallin : l'acide racémique y opère au contraire sur-le-champ un précipité blanc amorphe. Lorsqu'on fait dissoudre du racémate ou du tartrate de chaux dans de l'acide hydrochlorique dilué, et qu'on sature la dissolution avec de l'ammoniaque, le racémate de chaux se précipite sur-le-champ ou peu d'instans après sous forme d'une poudre blanche, opaque et sémi-cristalline; mais le tartrate de chaux ne se dépose qu'au bout d'un certain intervalle de temps contre les parois du vase en cristaux transparens et déterminables.

Dans leur composition, les acides tartrique et racémique ne diffèrent des acides citrique et malique que par une proportion d'oxigène; on peut la considérer sous les mêmes points de vue que celle de ces derniers.

VII. ACIDE LACTIQUE.

L'acide lactique intéresse particulièrement à cause de l'abondance avec laquelle il est répandu dans l'organisme animal ; il s'y rencontre tantôt libre, tantôt combiné avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, dans les parties solides, et particulièrement dans les liquides ; il se trouve en outre dans le suc fermenté des betteraves et dans la farine fermentée. La manière la plus facile de se procurer l'acide lactique consiste à faire évaporer du petit-lait jusqu'au sixième de son poids, à le filtrer, à précipiter l'acide phosphorique au moyen d'une addition de chaux, à filtrer encore une fois et à séparer de nouveau par l'acide oxalique la chaux ajoutée en excès au liquide. On évapore le liquide filtré de nouveau jusqu'à consistance de sirop, et l'on extrait l'acide lactique au moyen de l'alcool, qui laisse en particulier le sucre de lait. On décante la liqueur spiritueuse, on l'évapore, on la dissout dans l'eau et on combine l'acide lactique avec de l'oxide de plomb, en y faisant digérer du carbonate de cette base ; ensuite on précipite avec du sulfate d'oxide de zinc la dissolution filtrée du lactate d'oxide de plomb ; par là se forment du sulfate d'oxide de plomb, qui, étant insoluble, gagne le fond, et du lactate d'oxide de zinc, qui reste en dissolution. On fait alors évaporer la dissolution jusqu'à ce qu'il y apparaisse une peau cristalline, et l'on en retire le lactate d'oxide de zinc, peu soluble dans l'eau froide, sous forme de cristaux bruns, qui deviennent tout-à-fait blancs par une nouvelle cristallisation. Pour obtenir du lactate d'oxide de zinc pur au moyen du suc des bette-

raves, on le fait fermenter à une température de 25 à 30° ; après la fermentation, qui est ordinairement achevée au bout de deux mois, on évapore le liquide jusqu'à consistance sirupeuse et on l'épuise par l'alcool, qui dissout l'acide lactique ; on évapore la dissolution alcoolique, on dissout le résidu dans l'eau et on sature la dissolution acide avec du carbonate d'oxide de zinc. Le lactate d'oxide de zinc s'obtient de la dissolution en cristaux, qu'on purifie complètement en les dissolvant dans l'eau chaude, faisant bouillir la dissolution avec du charbon animal et l'évaporant ; on peut en outre le traiter à l'ébullition par l'alcool, dans lequel il est insoluble. On dissout dans l'eau les cristaux purs de lactate d'oxide de zinc, et on ajoute de la baryte à la dissolution : l'oxide de zinc se sépare par ce moyen, et la dissolution contient du lactate de baryte, qu'on décompose par l'acide sulfurique. L'acide lactique pur, qu'on obtient en évaporant la liqueur, forme un liquide clair, incolore, sirupeux, d'une saveur très acide, inodore, soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool et incristallisable.

Échauffé avec précaution, il donne, outre les produits ordinaires de la distillation, une masse solide, qu'on obtient sous forme de cristaux blancs en la pressant entre quelques doubles de papier joseph, la dissolvant dans l'alcool bouillant et abandonnant la liqueur chaude au refroidissement. Ces cristaux ont une saveur moins aigre que l'acide lactique liquide ; ils se fondent à 107° et se distillent sans résidu lorsqu'on les échauffe avec précaution jusqu'à 250°.

L'acide privé, sous la pompe pneumatique, au moyen

de l'acide sulfurique, de la plus grande quantité d'eau possible, est formé de

6 vol. vapeur de carbone, 12 vol. gaz hydrogène, 6 vol. gaz oxigène.

L'acide lactique a quelqu'analogie avec l'acide malique, mais il s'en distingue facilement par la solubilité de sa combinaison avec l'oxide de plomb. Il diffère tout-à-fait de l'acide acétique. On peut obtenir cristallisés les lactates purs de chaux, de magnésie, de deutoxide de cuivre, d'oxide de zinc, de protoxide de manganèse et de protoxide de fer. Les sels de baryte et de plomb s'obtiennent par la dessiccation en une masse gommeuse; de même, il est difficile d'obtenir en cristaux les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Le lactate de zinc, qu'on peut élever à 245° sans le décomposer, contient, outre l'oxide de zinc,

6 vol. vap. de carbone, 10 vol. gaz hydrogène, 5 vol. gaz oxigène.

l'acide obtenu par sublimation renferme

6 vol. vapeur de carbone, 8 vol. gaz hydrogène, 4 vol. gaz oxigène.

Traité à l'ébullition dans l'eau, l'acide obtenu par sublimation ne se dissout qu'en petite quantité, mais lorsqu'on continue l'ébullition, il repasse à l'état d'acide lactique liquide; le même effet s'opère lentement quand on l'expose à l'air humide. Uni avec les bases, il donne des sels tout-à-fait semblables à ceux que produit l'acide lactique liquide; et lorsqu'on en sépare l'acide, l'on n'obtient que ce dernier.

L'acide lactique sublimé, qui diffère de l'acide liquide, reprend donc 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxigène en se combinant avec les bases ou en se dissolvant

dans l'eau ; de sorte qu'on ne connaît pas encore de combinaisons de l'acide lactique sublimé avec les bases.

VIII. ACIDE GALLIQUE.

L'acide gallique est très répandu ; il se trouve dans la plupart des parties végétales qui se distinguent par une saveur astringente, comme dans l'écorce des arbres, et particulièrement dans les noix de galle. Il s'y forme par la décomposition d'une matière particulière qu'on appelle tannin, parce qu'elle produit du cuir en se combinant avec les principes constituans de la peau. On se procure l'acide gallique avec cette matière en exposant sa dissolution pendant long-temps au contact de l'air libre ; l'oxigène atmosphérique passe à l'état d'acide carbonique, et l'acide gallique se sépare de la dissolution à mesure que le tannin se décompose. A cet effet, on arrose d'eau les noix de galle concassées, et on les épuise autant que possible par ce véhicule ; on filtre la liqueur et l'on finit par en exprimer les dernières portions des noix de galle. Exposé à l'air, le liquide se couvre à la surface d'une peau de moisissure, qu'on enlève de temps à autre ; l'acide gallique se dépose au fond en une poudre grise, quelquefois déjà en cristaux. On sépare cette poudre du liquide adhérent par le pressage, on la dissout dans l'eau chaude et on la fait digérer avec du charbon animal. Le liquide filtré donne des cristaux incolores d'acide gallique ; en dissolvant cet acide dans l'alcool, on obtient des cristaux plus grands que de la dissolution aqueuse. Cette méthode exige à la vérité quelques mois de temps, mais elle est si facile à exécu-

ter, si infaillible et si productive, qu'elle mérite la préférence sur beaucoup d'autres qu'on a indiquées.

L'acide gallique se dissout dans environ 3 parties d'eau froide et 20 parties d'eau chaude. Soumis à la distillation, il se décompose, et un nouvel acide, qu'on appelle acide pyro-gallique, se sublime dans le col de la cornue sous la forme d'une masse cristalline.

L'acide gallique a si peu d'affinité pour les bases, qu'il ne peut expulser, par exemple, l'acide carbonique du carbonate de baryte. En revanche, il décompose plusieurs sels qui renferment un acide très puissant, par exemple le sulfate de deutoxide de fer. Cet effet, produit par l'acide gallique impur, tient probablement à ce que l'acide sulfurique se combine avec le tannin, tandis que l'acide gallique se porte sur le deutoxide de fer. L'acide gallique combiné avec une base, par exemple, avec de la potasse ou de la soude, attire promptement l'oxigène de l'air et colore la liqueur, surtout lorsque la base est en excès. Une coloration analogue se fait, avec dépôt d'argent métallique, quand on ajoute de l'acide gallique à une dissolution d'un sel d'argent et qu'on élève la température.

IX. ACIDE QUINIQUE.

Ce qui donne de l'intérêt à l'acide quinique, c'est qu'il se trouve dans le quinquina et dans l'aubier du sapin ; il mérite une considération d'autant plus attentive que l'aubier de plusieurs arbres le renferme probablement. Dans le quinquina il est uni à la chaux et à deux alcaloïdes, appelés cinchonine et quinine. Après avoir réduit en consistance d'extrait la dissolution aqueuse des

principes constituans du quinquina ou de l'aubier de sapin, qui sont solubles dans l'eau, on y ajoute de l'alcool; on dissout le résidu dans l'eau, on fait évaporer la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse, et on l'abandonne quelques jours à la cristallisation. Le quinate calcaire se sépare en cristaux bruns, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. On décompose la dissolution du quinate de chaux avec de l'acide sulfurique étendu, en prenant environ une partie d'acide pour 6 parties du sel. On réduit en consistance de sirop la liqueur séparée du sulfate de chaux par la filtration, et en la plaçant dans un endroit chaud, on laisse l'acide se cristalliser.

100 parties de l'acide anhydre contiennent

15 vol. vapeur de carbone, 18 vol. gaz hydrogène, 9 vol. gaz oxigène.

Dans les sels neutres, l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 9. L'oxigène et l'hydrogène y sont contenus dans le même rapport que dans l'eau, ainsi que cela s'observe pour les acides acétique et lactique. Les quinates de strontiane, de baryte, de deutoxide de cuivre, d'oxide de plomb et d'oxide d'argent sont susceptibles de cristallisation.

X. ACIDE FUNGIQUE. XI. ACIDE IGASURIQUE. XII. ACIDE LACCIQUE.

L'acide fungique se trouve dans plusieurs champignons; on se le procure le plus facilement au moyen du *boletus juglandis*. L'acide igasurique existe dans la *faba St. Ignatii*, dans la *nux vomica* et dans le *lignum colubrinum*, et l'acide laccique dans la laque en bâton.

Quoique ces acides se rapprochent beaucoup par leurs propriétés d'autres acides plus connus, en vertu des expériences faites jusqu'à ce jour, ils s'en distinguent néanmoins assez pour qu'on doive les regarder entre temps comme des acides particuliers. Cependant, ni leur état naturel, ni leurs propriétés, ni leurs combinaisons, ni quelque application, ne leur donnent l'importance nécessaire pour que j'en puisse traiter ici plus largement.

XIII. ACIDE MÉCONIQUE.

Jusqu'ici l'acide méconique n'a été trouvé que dans l'opium. Pour l'en extraire, on épuise complètement l'opium par de l'eau à 39°, on concentre la dissolution, après l'avoir saturée avec du carbonate de chaux, et on la précipite au moyen du chlorure de sodium : du méconate et du sulfate de chaux se déposent; on les lave d'abord avec de l'eau et ensuite avec de l'alcool bouillant. On verse de l'eau chaude sur le précipité, et l'on y ajoute assez d'acide hydrochlorique pour que le méconate calcaire se dissolve. Du méconate acide de chaux se cristallise de la dissolution filtrée à chaud; on le fait dissoudre dans l'acide hydrochlorique étendu et échauffé. Par le refroidissement la dissolution dépose des cristaux d'acide méconique, qu'on doit redissoudre dans l'acide hydrochlorique dilué pour les purifier par une nouvelle cristallisation, s'ils laissent à la combustion un résidu provenant de la chaux. Pour obtenir les cristaux tout-à-fait blancs, on les sature à chaud de potasse, on pressure le sel qui se sépare par le refroidissement, et on le décompose comme le sel calcaire.

Le contact de l'air ne fait point éprouver d'altération à l'acide méconique à la température ordinaire. Élevé à 100°, il perd 21,5 pour cent d'eau de cristallisation ; il se redissout ensuite dans 4 parties d'eau bouillante et se cristallise de la dissolution, sans qu'il ait subi de changement. Mais lorsqu'on fait bouillir pendant long-temps la dissolution de l'acide méconique, et surtout lorsqu'on y ajoute un acide, par exemple de l'acide hydrochlorique concentré, il se dégage de l'acide carbonique avec effervescence, et l'on obtient, par le refroidissement de la dissolution en cristaux durs, solubles dans 16 parties d'eau et exempts d'eau de cristallisation, un autre acide qu'on appelle *acide métaméconique.*

L'acide méconique est formé de

7 vol. vapeur de carbone, 4 vol. gaz hydrogène, 7 vol. gaz oxigène ;

l'acide métaméconique résulte de

12 vol. vapeur de carbone, 8 vol. gaz hydrogène, 10 vol. gaz oxigène.

Ainsi, l'acide méconique se transforme en acide métaméconique en abandonnant 1 volume de vapeur de carbone et 2 volumes de gaz oxigène. L'acide produit sature seulement moitié autant de base que l'acide méconique.

On n'a encore que peu examiné les méconates et les métaméconates. Le méconate de deutoxide de fer est très soluble dans l'eau; la dissolution se caractérise par une belle couleur rouge. L'acide méconique forme des sels acides et des sels neutres.

XIV. ACIDE LICHÉNIQUE.

L'acide lichénique existe à l'état de liberté dans la

mousse d'Islande. Pour l'en extraire, on la fait macérer dans de l'eau, à laquelle on ajoute de temps à autre du carbonate de soude, pour saturer l'acide dissous. A la dissolution exprimée et filtrée on ajoute de l'acétate d'oxide de plomb jusqu'à ce que le précipité qui se forme commence à blanchir. On sépare le précipité coloré au moyen de la filtration, et on achève la précipitation de la liqueur par l'acétate d'oxide de plomb. Le précipité qu'on obtient alors est du lichénate d'oxide de plomb presque tout-à-fait pur; une portion du sel se dépose en cristaux contre les parois du vase. On délaie dans l'eau le lichénate d'oxide de plomb filtré, pour le décomposer par le gaz hydrogène sulfuré. Quand on concentre la dissolution de l'acide lichénique par l'évaporation, l'acide, peu soluble dans l'eau, se cristallise en refroidissant. Par la caléfaction, l'acide lichénique se sublime en cristaux déterminables. La composition de l'acide n'est pas encore connue, et ses sels ont été peu étudiés. Le lichénate d'oxide de plomb est insoluble dans l'eau; le lichénate neutre de potasse et le lichénate d'ammoniaque cristallisent très bien. Le lichénate de chaux est très soluble dans l'eau et le lichénate de baryte ne l'est que peu.

XV. ACIDE BOLÉTIQUE.

L'acide bolétique se trouve dans le *boletus pseudoigniarius* à l'état de combinaison avec la potasse. On en évapore le suc exprimé, on fait macérer le résidu dans de l'alcool, on dissout dans l'eau et on précipite au moyen du nitrate d'oxide de plomb le bolétate de potasse qui reste sans se dissoudre. On délaie dans l'eau le

bolétate d'oxide de plomb filtré et on le décompose au moyen du gaz hydrogène sulfuré : l'acide bolétique, qui n'est soluble que dans 120 parties d'eau, se sépare quand on évapore la liqueur filtrée. Par la caléfaction l'acide bolétique se sublime en majeure partie sans décomposition.

XVI. ACIDE SUCCINIQUE.

L'acide succinique se trouve tout formé dans le succin; mais comme il est enveloppé de substances insolubles dans l'eau, on ne peut l'en extraire qu'au moyen de l'alcool ou du sulfure de carbone, qui dissolvent une partie de ces substances. On l'obtient de la térébenthine par voie de distillation; quand la majeure partie de l'huile a passé, il se dépose en cristaux dans le col de la cornue. On le prépare ordinairement en distillant de petits fragmens de succin qui se rencontrent dans le commerce et qui forment le déchet de la mise en œuvre de plus grands. On procède à la distillation dans une grande cornue de verre munie d'un récipient; la masse se soulevant facilement, on doit conduire le feu avec précaution. Il passe d'abord un liquide jaunâtre, aqueux, qui contient de l'acide acétique; ensuite il se dégage un liquide oléagineux, en même temps que des cristaux d'acide succinique se déposent dans le col de la cornue. Du moment où le liquide oléagineux commence à prendre une couleur brune intense et à s'épaissir, il ne se forme plus de cristaux; le meilleur usage auquel on puisse alors consacrer le résidu, dans la cornue, consiste à le dissoudre dans l'alcool ou dans des huiles grasses, pour l'employer comme vernis au suc-

cin. En ajoutant, lors de la distillation, à 100 parties de succin 4 à 6 parties d'acide sulfurique étendu de la même quantité d'eau, on obtient deux fois autant d'acide succinique que sans cette addition, savoir environ 6 pour cent. On fait dissoudre dans le liquide distillé les cristaux qui sont venus engorger le col de la cornue, et on verse la dissolution sur un filtre humide, qui retient la partie huileuse et se laisse traverser par la liqueur aqueuse acide. On évapore celle-ci afin d'en retirer des cristaux. En redissolvant les cristaux bruns, faisant bouillir la dissolution avec du charbon de bois et l'évaporant de nouveau, on peut obtenir des cristaux parfaitement blancs. Le meilleur moyen de détruire l'huile adhérente consiste à les faire bouillir avec de l'acide nitrique, qui n'agit pas sur l'acide succinique, mais oxide facilement l'huile. On échauffe ensuite l'acide jusqu'à ce que l'acide nitrique se soit dissipé.

L'acide succinique est soluble dans trois parties d'eau bouillante, 25 parties d'eau froide, et 1 1/2 partie d'alcool bouillant. Il donne des cristaux incolores, bien déterminables et contenant de l'eau de cristallisation. Soumis à l'action de la chaleur, il fond à 176° et bout à 263°,5. Par la distillation il s'en décompose toujours une partie et l'on obtient du charbon pour résidu. L'acide nitrique ne le décompose point.

100 parties d'acide succinique contiennent

48,12 part. de carbone, 3,97 part. d'hydrogène, 47,91 part. d'oxigène,

ou bien,

4 vol. vapeur de carbone, 4 vol. gaz hydrogène, 3 vol. gaz oxigène.

Sa capacité de saturation s'élève au tiers de son contenu en oxigène, savoir à 15,97. Il appartient aux

acides forts et se combine avec toutes les bases pour former des sels, dont un grand nombre cristallisent bien, mais qui n'offrent pas d'intérêt particulier. Je n'aurai à faire mention de cet acide qu'à propos de l'ammoniaque et de la séparation du fer d'avec le manganèse.

XVII. ACIDE MUCIQUE.

On obtient de l'acide mucique en faisant digérer différentes espèces de gomme, par exemple la gomme arabique avec 2 parties d'acide nitrique, ou du sucre de lait avec 6 parties du même acide. Quand l'action de l'acide nitrique a cessé et qu'on laisse refroidir la liqueur, il se sépare en poudre blanche qu'on lave à l'eau froide. L'acide mucique est soluble dans 80 parties d'eau bouillante; il est beaucoup moins soluble dans l'eau froide, il rougit le papier de tournesol, et donne une saveur faiblement acide. Il ne perd point d'eau, soit qu'on l'échauffe, soit qu'on le combine avec de l'oxide de plomb. A une température un peu élevée il se décompose: du charbon reste, et outre les produits ordinaires de la distillation des substances végétales, il passe un acide empyreumatique d'une nature particulière. Si l'on fait bouillir une dissolution d'acide mucique faite à chaud jusqu'à ce que les cristaux qu'on en retire deviennent bruns, il se transforme en une masse visqueuse, qui se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool; elle n'a pas encore été examinée d'une manière suffisante, mais on sait qu'elle diffère de l'acide malique et de l'acide tartrique.

100 parties d'acide mucique contiennent

34,39 part. de carbone, 4,73 part. d'hydrogène, 60,88 part. d'oxigène,

ou bien,

6 vol. vapeur de carbone, 10 vol. gaz hydrogène, 8 vol. gaz oxigène.

Dans les mucates, l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 8. La plupart des mucates sont insolubles dans l'eau; mais ceux qui ont pour base un alcali ne sont que peu solubles dans l'eau froide; l'acide mucique précipite de leurs dissolutions neutres la baryte, la chaux et l'oxide d'argent.

XVIII. ACIDE TANNIQUE (*Tannin*).

Quoique les propriétés de cette substance aient empêché jusqu'à ce jour de l'obtenir à l'état de pureté parfaite, l'abondance avec laquelle elle est répandue et les importantes applications auxquelles elle se prête nous obligent à en traiter ici. Elle se trouve dans l'écorce et dans les feuilles des arbres et des arbrisseaux comme dans l'enveloppe des semences et des fruits. La propriété qu'elle a de former une combinaison insoluble avec la gélatine sert de base à la fabrication du cuir, et le composé noir ou bleu qu'elle produit en précipitant partiellement les sels de fer est le principe de la teinture des étoffes en noir et de la préparation de l'encre. Cependant l'acide tannique de chaque plante ne possède pas cette dernière propriété; en effet quelques plantes renferment un tannin qui donne des combinaisons vertes avec les sels de fer. Le tannin qui colore les sels de fer en bleu se rencontre dans tous les chênes et s'obtient dans l'état de plus grande pureté au moyen des noix de galle. On épuise celles-ci avec de

l'eau bouillante, on clarifie la liqueur filtrée et trouble par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, qui y produisent un précipité, et on la filtre de nouveau. En y versant du carbonate de potasse dissous, on précipite du tannate de potasse sans séparer de la dissolution les autres matières extraites des noix de galle, comme l'acide gallique, etc. On fait dissoudre le précipité lavé dans de l'acide acétique dilué et bouillant, et après le refroidissement et une nouvelle filtration, on précipite la liqueur au moyen du sousacétate d'oxide de plomb, pour décomposer par le gaz hydrogène sulfuré le tannate d'oxide de plomb qui se précipite et qu'on lave. On introduit sous la cloche d'une machine pneumatique la dissolution de l'acide tannique séparée du sulfure de plomb par la filtration : elle s'y dessèche en une masse solide, transparente et rouge pâle, qui se dissout facilement dans l'eau sans la colorer. L'acide tannique est soluble dans l'alcool et dans l'éther, il est sans odeur; sa saveur est fortement astringente et sans amertume; il rougit vivement le papier de tournesol. Exposée à l'air, la dissolution de l'acide tannique se décompose et finit par devenir brune foncée; quand, après l'avoir évaporée, on fait dissoudre de nouveau le résidu, il reste une substance brune insoluble. La substance brune est également contenue dans la dissolution de l'acide tannique qu'on obtient par la macération des noix de galle ou de l'écorce de chêne; quand on prépare l'acide tannique pur, elle reste avec le sulfure de plomb, d'où on peut l'extraire au moyen de l'ammoniaque. Cette dissolution donne un résidu insipide et soluble dans l'eau, qui ne précipite la colle dissoute qu'autant qu'on y ajoute un acide, ce qui montre que l'acide tan-

nique était combiné avec une substance des liens de laquelle il a été dégagé par l'acide ajouté; et en effet l'acide tannique saturé de potasse ne précipite pas non plus la dissolution de colle animale. Nul doute qu'à cette décomposition à l'air il ne faille également attribuer la cause de ce que l'acide gallique, quand il se trouve uni à l'acide tannique, se sépare par le contact prolongé de l'air. Soumis à l'action de la chaleur il se boursouffle; parmi les produits de la distillation se trouve un acide qui affecte la forme de cristaux incolores et qu'on appelle acide pyro-gallique. Les tannates de potasse, d'ammoniaque, de baryte sont peu solubles dans l'eau, le tannate de soude l'est bien davantage. L'acide tannique forme des sels insolubles avec l'oxide de plomb, le deutoxide de cuivre, l'oxide d'argent et les oxides métalliques de cette classe; toute espèce d'acide tannique libre précipite les sels de ces oxides métalliques. Avec les sels de protoxide de fer l'acide tannique ne fournit pas de précipité, avec les sels de deutoxide de fer il donne une liqueur bleue foncée qui paraît noire, lorsque les dissolutions sont concentrées. L'acide tannique se combine avec l'alumine, la colle animale, et avec beaucoup de matières animales, par exemple, avec le tissu de la peau.

L'acide tannique provenant du quinquina ressemble presque entièrement à celui qu'on retire des chênes, si ce n'est qu'il colore en vert les sels du deutoxide de fer et que ses composés se dissolvent plus facilement. J'y reviendrai à propos du quinquina. De même l'acide tannique du cachou et celui du kino, qui sont deux extraits tannifères, colorent en vert les dissolutions des sels de deutoxide de fer. On obtient cet acide tannique

en épuisant les extraits par l'éther, faisant évaporer ce véhicule, dissolvant le résidu dans l'eau et abandonnant la dissolution au refroidissement : cette opération, répétée plusieurs fois, donne l'acide tannique dont il s'agit en cristaux blancs granulés. Il est soluble dans 3 ou 4 parties d'eau chaude et dans 16000 parties d'eau froide. Il ne précipite la dissolution de colle qu'au moyen d'un acide. L'acide tannique des sapins et des pins produit également une coloration de vert avec les sels de deutoxide de fer dissous.

Aux acides tannique et gallique se rattachent les acides ellagique, pyrogallique et métagallique. L'acide ellagique reste à l'état de poudre brune quand on dissout dans l'eau l'acide gallique obtenu en laissant les noix de galle se moisir. Après l'avoir fait dissoudre dans une dissolution de potasse, si celle-ci vient à absorber l'acide carbonique de l'air, l'ellagate de potasse se sépare en paillettes qu'on décompose par l'acide hydrochlorique : celui-ci laisse l'acide ellagique sous forme d'une poudre jaune brune, insoluble dans l'eau froide comme dans l'eau chaude. L'acide ellagique possède les propriétés des acides à un degré moins élevé encore que l'acide tannique.

On obtient l'acide pyrogallique en distillant l'acide gallique dans un bain à 210—215° : il se développe de l'acide carbonique, et l'acide en question se sublime sous forme de cristaux. La transformation de l'acide gallique en acides carbonique et pyrogallique se trouve également confirmée par la composition de l'un et l'autre acide. Il est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il entre en fusion à 115° et en ébullition à 210°. Le pyrogallate de potasse se cristallise très bien.

L'acide métagallique se forme lorsqu'on expose de l'acide gallique, de l'acide tannique ou de l'acide pyrogallique à une température de 210°. Il est presque insoluble dans l'alcool, et son affinité pour les bases n'est que très faible.

La composition de ces substances est surtout importante parce qu'elle montre comment elles se transforment les unes dans les autres. La voici :

L'ac. tan. des noix de gal. est formé de	18	*v. de c.,*	18	*g. hyd.,*	12	*g. ox*	
l'acide tannique du cachou	»	18	»	18	»	8	»
l'acide gallique	»	7	»	6	»	5	»
l'acide pyrogallique	»	6	»	6	»	3	»
l'acide métagallique	»	6	»	4	»	2	»
l'acide ellagique	»	7	»	4	»	4	»

L'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 12 : 1 dans les tannates, et comme 3 : 1 dans les pyrogallates. L'acide gallique cristallisé renferme de l'eau qu'il perd à 120°; l'oxigène de l'eau est à celui de l'acide comme 1 : 5.

XIX. ACIDE PYROTARTRIQUE. XX. ACIDE PYROCITRIQUE. XXI. ACIDE PYROMALIQUE. XXII. ACIDE PYROMUCIQUE. XXIII. ACIDE PYROQUINIQUE.

Lorsqu'on distille dans une cornue de l'acide citrique, de l'acide malique, de l'acide mucique ou de l'acide quinique, ceux-ci se décomposent : du charbon reste, un liquide oléagineux et un liquide aqueux et acide se condensent dans le récipient, et les gaz, qui résultent ordinairement de la distillation des substances végétales se dégagent. On dissocie le liquide oléagineux d'avec le liquide

aqueux, qui d'ordinaire tient l'acide en dissolution, en versant l'un et l'autre sur un filtre humide sur lequel le liquide oléagineux s'arrête. Une portion de l'acide s'est-elle condensée dans le col de la cornue, on la fait dissoudre dans le liquide aqueux obtenu par la distillation. En concentrant la liqueur filtrée on en extrait l'acide par voie de cristallisation. Pour l'obtenir parfaitement pur, on le combine avec une base et on distille le sel avec de l'acide sulfurique; l'acide se dégage alors. On peut aussi le purifier par la sublimation. J'ai déjà rapporté qu'à la distillation l'acide gallique donne un acide particulier : la même chose s'observe pour l'acide méconique et, quand on y fait bien attention, pour beaucoup d'autres acides.

Les propriétés que développent ces acides les distinguent si bien des autres et entre eux, qu'on est en droit de les regarder comme des acides particuliers. Les expériences que plusieurs chimistes du premier ordre font dans ce moment sur cette classe d'acides me mettront à même d'y revenir dans une addition à ces Élémens.

XXIV. ACIDE PECTIQUE.

Ce qui donne de l'importance à l'acide pectique, c'est qu'il se rencontre dans la plupart des plantes et qu'il est cause que les sirops de groseilles, de framboises, de cerises, de pommes et d'autres fruits acides se prennent en gelée. On l'obtient à l'état de pureté en exprimant le suc des carottes réduites en pulpe, délayant 50 parties du marc dans 300 parties d'eau contenant 1 partie de potasse, faisant bouillir la bouillie pendant une demi-heure et la filtrant encore bouillante. On précipite avec du chlorure

de calcium la dissolution, qui contient du pectate de potasse ; on filtre le pectate de chaux, qui est insoluble dans l'eau, et on le décompose par l'acide hydrochlorique. L'acide qui n'est que très peu soluble dans l'eau froide, reste sous forme d'une gelée incolore; il est un peu plus soluble dans l'eau bouillante. La dissolution ne se coagule pas par le refroidissement, mais bien par une addition d'eau de chaux, d'acides, de sucre et de sels. Il réagit à la manière des acides faibles et se laisse dessécher sans altération. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose, et parmi les produits de la distillation il ne se trouve pas d'ammoniaque. Échauffé avec de l'acide nitrique, il donne de l'acide mucique et de l'acide oxalique. Tout faible acide qu'il est, il expulse l'acide carbonique. Le sel de potasse contient 15 pour cent de cette base.

XXV. ACIDE CAMPHORIQUE. XXVI. ACIDE SUBÉRIQUE. XXVII. ACIDE AMBRÉIQUE. XXVIII. ACIDE CHOLESTÉRIQUE.

On obtient les acides camphorique, subérique, ambréique et cholestérique en faisant bouillir respectivement du camphre, du liége, de l'ambréine et de la cholestérine avec de l'acide nitrique dans une cornue. On recohobe sur le camphre et sur l'ambréine l'acide qui passe sans décomposition dans le récipient. Les acides camphorique et ambréique se cristallisent de la liqueur acide par le refroidissement. Ces acides ne sont que peu solubles dans l'eau ; les acides camphorique et subérique le sont dans un peu moins de 100 parties de ce liquide. Les acides ambréique et cholestérique sont

encore beaucoup moins solubles et se dissolvent mieux dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, aussi se cristallisent-ils par le refroidissement d'une dissolution chaude. L'acide camphorique fond à 62°,5, l'acide subérique à 124°; par le refroidissement l'un et l'autre se prennent en une masse cristalline. L'acide ambréique n'entre pas encore en fusion à 100°, l'acide cholestérique à 58°. L'acide subérique échauffé au-delà de 124° distille sans altération; il contient alors une proportion d'eau. L'acide subérique dépouillé de cette eau par la combinaison avec une base, consiste en

8 vol. vapeur de carbone, 12 vol. gaz hydrogène et 3 vol. gaz oxigène.

L'acide camphorique est formé de

10 vol. vapeur de carbone, 15 vol. gaz hydrogène et 5 vol. gaz oxigène.

Quoique les acides camphorique et subérique, aussi bien que leurs sels aient été examinés amplement et scrupuleusement, ils ne présentent aucun fait qui mérite de fixer ici notre attention d'une manière particulière. A ces acides se rattachent un et peut-être plusieurs acides qu'on obtient en oxidant par l'acide nitrique plusieurs espèces de suif ou de graisse ou aussi plusieurs acides et combinaisons résultant de la saponification. Il se forme par ce moyen des paillettes cristallines, qui se fondent ou se subliment suivant qu'on les échauffe moins ou plus, et qui donnent une saveur fortement acide.

XXIX. ACIDE VALÉRIANIQUE.

L'huile volatile obtenue par la distillation des racines de valériane avec de l'eau (p. 343, t. 1) renferme un acide

particulier qu'on sépare en le saturant au moyen de la magnésie et distillant l'huile. Le liquide aqueux qui passe avec l'huile contient également un peu d'acide, qu'on peut fixer avec de la soude. On décompose les valérianates par l'acide sulfurique et l'on distille l'acide valérianique qui entre en ébullition à 132°. Le meilleur moyen de le séparer de l'eau qui passe avec lui consiste à changer de récipient aussitôt qu'il commence à se dégager. Il dissout 20 pour cent d'eau, et une partie de l'acide exige 20 parties d'eau pour se dissoudre. Il forme un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur particulière semblable à celle des racines de valériane. L'acide sulfurique le décompose; mais l'acide nitrique fumant, même quand on le distille avec lui, ne l'altère pas.

L'acide valérianique fixé à des bases consiste en

10 vol. vapeur de carbone, 18 vol. gaz hydrogène, 3 vol. gaz oxigène.

L'acide oléagineux contient de l'eau et consiste en

10 vol. vapeur de carbone, 20 vol. gaz hydrogène, 4 vol. gaz oxigène.

Les acides plus forts, même l'acide acétique, éliminent l'acide valérianique de ses sels; il expulse au contraire l'acide carbonique. On peut obtenir cristallisés les valérianates de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie, de deutoxide de cuivre, d'oxide de zinc, de protoxide de manganèse et de plusieurs autres bases. Le sel de plomb est très soluble, le sel d'argent ne l'est que peu.

XXX. ACIDE ROCCELLIQUE.

On obtient l'acide roccellique en faisant macérer la roccella tinctoria dans l'ammoniaque, précipitant la li-

queur par l'hydrochlorate de chaux et décomposant le précipité lavé par l'acide hydrochlorique : l'acide roccellique, qui est insoluble dans l'eau, reste. On le purifie en le dissolvant dans l'éther. Cet acide est même insoluble dans l'eau bouillante; il se dissout au contraire facilement dans l'alcool et l'éther bouillans; par le refroidissement de ces liqueurs il se sépare en cristaux. Il entre en fusion en 122°, et sa dissolution réagit à la manière des acides. Ses propriétés le rapprochent le plus des acides stéarique et margarique.

Il est formé sur 100 parties de

67,10 p. carbone, 10,95 p. hydrogène, 21,94 oxigène.

ou bien de

16 v. vap. de carb., 32 v. gaz hydrog., 4 v. gaz oxig.

XXXI ACIDE STÉARIQUE. XXXII. ACIDE MARGARIQUE. XXXIII. ACIDE OLÉIQUE. XXXIV. ACIDE BUTYRIQUE. XXXV. ACIDE CAPROÏQUE. XXXVI. ACIDE CAPRIQUE. XXXVII. ACIDE PHOCÉNIQUE. XXXVIII. ACIDE HIRCIQUE. XXXIX. ACIDE CÉVADIQUE. XL. ACIDE CROTONIQUE. XLI. ACIDE STÉARORICINIQUE (MURGARITIQUE). XLII. ACIDE OLÉORICINIQUE (ACIDE ÉLAIODIQUE). XLIII. ACIDE RICINIQUE.

Ces acides se forment par la réaction des bases énergiques, par exemple de la potasse, de la soude, de l'oxide de plomb, sur des huiles et des graisses saponifiables. Celles-ci consistent principalement en deux substances dont l'une appelée *oléine*, reste encore liquide à la température ordinaire de l'atmosphère, mais dont l'autre nommée *stéarine*, est solide à cette température

et n'entre en fusion qu'à 40° environ. Outre ces deux substances il y en a d'autres dans différentes espèces de graisse, par exemple, la *phocénine* dans celle du marsouin, la *butyrine* dans le beurre, l'*hircine* dans celle de mouton. Par la saponification résultant de la réaction de bases énergiques sur les huiles et les graisses, ces substances sont transformées en acides et en corps indifférens qui se combinent en même temps avec une proportion d'eau : ces substances nouvelles diffèrent en raison de la composition des huiles et des graisses. La formation des acides dont il s'agit est même dans un rapport tellement intime avec la composition des huiles et des graisses qu'on peut conclure celle-ci au moyen des acides qu'elles produisent. Ainsi, par exemple, il est très vraisemblable, que dans la saponification de la stéarine par la potasse il ne se forme que de l'acide margarique et de la glycérine, et que dans celle de l'oléine par le même moyen il ne se produise que de l'acide oléique avec la glycérine ; la saponification du beurre ou d'autres graisses animales donne au contraire lieu à la formation d'acide margarique, d'acide oléique, d'un peu d'acide stéarique, d'acide butyrique, d'acide caproïque, d'acide caprique et de glycérine. Il est très probable que chacun de ces acides résulte d'une graisse particulière : on peut facilement démontrer dans le beurre l'existence de la butyrine qui produit l'acide butyrique. En saponifiant de l'huile de marsouin on obtient de la glycérine, de l'acide oléique et de l'acide phocénique, qui très vraisemblablement se forme au moyen d'une graisse particulière contenue avec de l'oléine dans l'huile en question. Ces acides, ainsi que je le rapporterai plus loin, consistent probablement en différentes combinaisons d'hydrogène

carboné et d'acide carbonique, peut être aussi d'acide oxalique.

Ces acides se rattachent par conséquent intimement à la composition des graisses et des huiles. Considérés seuls, ils n'offrent que peu d'intérêt; étudiés avec les huiles et les graisses et avec les savons, dans lesquels la base constitue en outre la partie la plus importante, ils deviennent au contraire très remarquables. Aussi j'aime mieux ne pas séparer ces sujets et traiter des acides dont il s'agit immédiatement après les huiles et les graisses.

(*b*). CARBONE, AZOTE ET OXIGÈNE.

(*c*). CARBONE, AZOTE, HYDROGÈNE ET OXIGÈNE.

Cyanogène et Oxigène.

1. L'Acide fulminique	= 2 volumes cyanogène	+ 1	volume gaz oxigène.
2. L'acide cyanique	= 2 »	+ 1	»

Ce qui donne au cyanogène un intérêt particulier, c'est, ainsi que je l'ai dit à propos de ce corps, sa propriété de se combiner avec l'oxigène, avec l'hydrogène et avec les métaux absolument comme le soufre et d'autres corps simples et de former des composés tout-à-fait semblables à ceux que produisent ces derniers. L'oxigène ne se combine qu'en une proportion avec le cyanogène, savoir en celle de un volume de gaz oxigène sur deux volumes de gaz cyanogène. On ne peut produire ces combinaisons d'une manière directe; on obtient indirectement deux acides différens, qui ont absolument la même composition, mais qui, dans leurs propriétés, offrent une discordance encore plus saillante que les acides

phosphorique et paraphosphorique, ou les acides tartrique et racémique. On a donné à l'un de ces acides le nom d'acide fulminique et à l'autre celui d'acide cyanique. Les combinaisons et décompositions nombreuses qu'éprouve et qu'occasione celui-ci, le placent parmi les substances les plus importantes pour la théorie chimique. Pour ne pas isoler ces combinaisons de l'acide cyanurique, je traiterai un peu plus loin des acides carbazotique et indigotique qui ne contiennent non plus que du carbone, de l'azote et de l'oxigène.

1. *Acide fulminique.*

Lorsqu'on dissout du nitrate d'oxide d'argent ou du nitrate de protoxide de mercure dans très peu d'acide nitrique, qu'on ajoute à cette dissolution de l'alcool et ensuite de l'acide nitrique fumant, et qu'on soumet le tout à une douce chaleur, il se fait une vive effervescence, on observe à l'odeur un dégagement d'éther nitrique, et il se sépare de la liqueur une poudre cristalline. Se fait-il une ébullition trop forte, on y remédie en versant de l'alcool froid dans la liqueur. Le précipité consiste en fulminate d'oxide d'argent ou de protoxide de mercure qui ne sont l'un et l'autre que peu solubles dans l'eau ou dans l'alcool. La préparation de ces combinaisons ne réussit probablement pas avec d'autres sels métalliques par la raison que leurs fulminates sont très solubles; car quand bien même ils se forment, comme ils restent dans la liqueur, ils sont de nouveau détruits. Avec deux ou trois grains de nitrate d'oxide d'argent on peut se procurer une quantité suffisante du fulminate pour étudier les phénomènes importans qu'il

produit; la préparation de quantités plus grandes est accompagnée de tant de danger qu'elle a occasioné maint accident. C'est avec des mesures de précaution particulières que se fait dans les fabriques la préparation du fulminate d'oxide d'argent, qu'on emploie à la confection des amorces à percussion, sur lesquelles je reviendrai spécialement à propos de la poudre à canon. Dès que le fulminate d'oxide d'argent s'est complètement déposé, on le réunit sur le filtre qu'on déchire en petits morceaux tandis qu'il est encore humide.

Par une température peu élevée, par la pression, par un frottement léger, par les circonstances les plus insignifiantes, les fulminates détonnent très violemment en se décomposant et en dégageant subitement deux gaz, savoir, du gaz azote et du gaz oxide de carbone, qui y affectaient l'état solide.

L'acide fulminique ne peut pas exister seul; séparé par un acide plus fort, il se décompose, en acide hydrocyanique, en ammoniaque et en acide carbonique, si l'on se sert d'un oxacide. Éliminé par un hydracide, il donne au contraire de l'acide hydrocyanique et une combinaison particulière du radical de l'hydracide avec du carbone, de l'azote et de l'hydrogène; mais ces combinaisons n'ont pas encore été examinées d'une manière spéciale. On peut aisément faire passer l'acide fulminique sur d'autres oxides métalliques, en délayant du fulminate d'oxide d'argent ou de protoxide de mercure dans l'eau, et y introduisant un métal doué d'une affinité plus grande pour l'oxigène que l'argent ou le mercure, par exemple, du fer, du zinc, du cuivre. Lorsqu'on ajoute une dissolution de potasse, de soude, de baryte ou de chaux à du fulminate d'oxide d'argent, la moitié de

l'oxide d'argent se sépare, et la dissolution contient un sel double très soluble; lorsqu'à cette dissolution, on ajoute un acide, il se précipite du fulminate acide d'oxide d'argent. Les autres fulminates détonnant comme le fulminate d'argent, il s'ensuit que la faculté fulminante ne réside pas dans la base.

On a analysé le fulminate d'oxide d'argent au moyen du deutoxide de cuivre; des expériences très précises ont donné la composition que j'ai déjà rapportée. Il résulte du contenu de ce sel en oxide d'argent que l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 1, dans les fulminates neutres.

2. *Acide cyanique.*

Cet acide s'obtient de différentes manières. Il se produit lorsqu'on fait arriver du cyanogène sur de la baryte délayée dans l'eau. Dans cette circonstance il se forme du cyanure de barium et du cyanate de baryte, par conséquent il s'opère une décomposition tout-à-fait semblable à celle qui a lieu lors du contact de la baryte avec du chlore, du brôme ou de l'iode. Il se produit également quand on fait chauffer du carbonate de potasse avec du cyanogène ou avec des cyanures. La meilleure manière de se le procurer consiste à mêler intimement parties égales de cyanure double de potassium et de fer anhydre et de peroxide de manganèse et à échauffer le mélange jusqu'au rouge faible. Après avoir pulvérisé exactement la masse refroidie, on la fait bouillir avec de l'esprit-de-vin d'une pesanteur spécifique de 0,86. La liqueur chaude, qu'on filtre promptement, laisse déposer le cyanate de potasse en paillettes cristallines, et l'on ré-

pète l'ébullition de la poudre épuisée avec le même esprit-de-vin, tant qu'il s'en sépare encore quelque chose par le refroidissement. Le cyanate de potasse est insoluble dans l'alcool absolu; dissous dans l'eau et conservé humide, il ne tarde pas à se décomposer; quelques sels peu solubles, par exemple, le cyanate d'oxide de plomb ou le cyanate d'oxide d'argent, ne se décomposent pas aussi facilement que le sel de potasse. Lorsqu'on essaie d'éliminer l'acide cyanique au moyen de quelque acide plus fort, il se forme du carbonate acide d'ammoniaque par la décomposition simultanée de l'acide cyanique et de l'eau; si l'on emploie un excès d'acide, il se dégage de l'acide carbonique, et l'ammoniaque se combine avec l'acide.

Connaissant par d'autres expériences la composition du carbonate acide d'ammoniaque, on peut calculer celle la composition de l'acide cyanique; il suffit en effet de défalquer l'oxigène et l'hydrogène provenant de l'eau décomposée.

Carb. ac. d'am.	= 1 vol. vap de carb.	+ 2 vol. g. ox.	+ 3 vol. g. hyd.	+ 1 vol. g. az.
— eau.	=	+ 1 1/2 »	+ 3 »	
acide cyaniq.	= 1 vol. vap. de carb.	+ 1/2 v. g. ox.		+ 1 vol. g. az.

Mis en contact avec l'eau ou dissous dans ce véhicule, le cyanate de potasse se décompose en ammoniaque et en carbonate acide de potasse. L'oxigène de l'acide étant, dans ce dernier sel, à celui de la base comme 4 : 1, on trouve au moyen de cette décomposition que dans les cyanates l'oxigène de l'acide et celui de la base sont égaux en quantité.

On peut obtenir l'acide cyanique combiné chimique-

ment avec de l'eau en soumettant l'acide cyanurique, auquel j'arriverai incessamment, à la distillation dans une cornue, munie d'un récipient entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel culinaire. Il s'y condense un liquide incolore, d'une odeur pénétrante semblable à celle de l'acide acétique, et dont une goutte, mise sur la peau, détermine à l'instant une vive douleur avec formation d'une ampoule blanche. Retiré du mélange réfrigérant, le liquide s'échauffe, entre en une ébullition qui est quelquefois accompagnée de violentes détonations, et, sans rien perdre ni absorber, se transforme d'abord en une bouillie et ensuite en une substance sèche, solide, spongieuse et inodore. Lorsqu'on fait passer la vapeur de l'acide cyanique dans l'eau, celle-ci l'absorbe, réagit à la manière des acides, mais ne tarde pas à se décomposer avec effervescence et à acquérir une réaction alcaline, en donnant lieu à la formation d'acide carbonique et d'ammoniaque, comme dans la décomposition d'un cyanate au moyen d'un acide. En faisant évaporer la dissolution, on obtient encore de l'acide cyanurique insoluble et de l'urée, laquelle résulte de la réaction de l'ammoniaque produite sur une portion d'acide cyanique non décomposée. Mais lorsqu'on fait passer la vapeur dans un petit morceau de glace, celle-ci fond rapidement, il ne s'opère qu'un faible dégagement de bulles gazeuses, et la liqueur exhale une forte odeur d'acide cyanique.

La substance blanche dans laquelle se transforme l'acide cyanique aqueux, est insoluble dans l'eau, dans l'acide nitrique et dans l'acide hydrochlorique, et n'est décomposée ni par l'acide chloronitrique ni par l'acide nitrique fumant; échauffée doucement avec de l'acide

sulfurique concentré, elle se résout complètement en acide carbonique, qui se dégage, et en ammoniaque, qui reste avec l'acide sulfurique. Il se fait par conséquent la même décomposition qu'avec l'acide cyanique. Une analyse de cette substance au moyen du deutoxide de cuivre a donné d'ailleurs la même composition que celle de l'acide cyanique aqueux ou de l'acide cyanurique. Elle se dissout facilement dans une dissolution de potasse, et par l'évaporation on en retire le sel de potasse, qui se cristallise d'une dissolution de l'acide cyanurique dans la potasse, de sorte qu'elle s'est de nouveau convertie en acide cyanique. Soumise à la distillation, elle donne de l'acide cyanique aqueux. Cette substance blanche indifférente est donc par rapport à l'acide cyanurique ou à l'acide cyanique aqueux, ce que l'urée est par rapport au cyanate d'ammoniaque.

3. *Acide cyanurique.*

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur du cyanate d'oxide de plomb, ou une dissolution de sel ammoniac sur du cyanate d'oxide d'argent, il se forme, ainsi que je l'ai déjà dit en traitant de l'urée, du cyanate d'ammoniaque qui est soluble dans l'eau. Lorsqu'on fait bouillir ou évaporer la dissolution de ce sel, ses principes constituans se combinent d'une autre manière pour produire l'urée qui ne contient ni de l'acide cyanique ni de l'ammoniaque.

Acide cyanique	=	2 vol. vap. de carb. +	2 vol. gaz azote +	1 vol. gaz oxigène,
ammoniaque	=		2 »	6 vol. gaz hydrog.
eau	=		1 v. g. oxigène.	2 »
urée	=	2 vol. vap. de carb.	4 v. g. az., 8 v. g. hyd.,	2 v. g. oxig.

Soumise à la distillation, l'urée laisse dégager de l'ammoniaque; lorsqu'on interrompt la distillation au moment où un corps blanc, l'acide cyanurique, commence à se séparer, le résidu consiste en un sel ammoniacal; lorsqu'on continue la distillation tant qu'il passe de l'ammoniaque, il reste un corps blanc ou blanc-jaunâtre qui est l'acide cyanurique contenant d'ordinaire encore un peu d'ammoniaque. On l'obtient aisément à l'état de pureté, en le dissolvant à chaud dans de l'acide sulfurique, auquel on ajoute assez d'acide nitrique pour décomposer les matières étrangères, et le précipitant de cette dissolution au moyen de l'eau. Après l'avoir dissous dans l'eau, si on laisse refroidir la dissolution chaude dans un bain de sable échauffé, on l'obtient en beaux cristaux. Ceux-ci contiennent 21,56 d'eau qu'ils perdent à l'air en se délitant. On a analysé les cristaux anhydres avec du deutoxide de cuivre; ils sont formés de

2 vol. vap. de carbone, 2 vol. gaz azote., 2 vol. gaz hydrog., 2 vol. gaz oxigène,

et contiennent par conséquent 2 volumes de gaz azote et 6 volumes de gaz hydrogène de moins que l'urée, lesquels se dégagent à l'état d'ammoniaque par la distillation de l'urée. Comme dans la distillation de l'acide cyanurique il se forme de l'acide cyanique aqueux, il va sans dire, qu'en poussant trop loin la distillation de l'urée, on peut obtenir du cyanate d'ammoniaque et de l'urée régénérée par la réaction de cet acide sur l'ammoniaque recueillie dans le récipient. On a déterminé la capacité de saturation de l'acide cyanurique par l'analyse du cyanurate d'oxide d'argent : l'oxigène de la base est, dans les sels neutres, à celui de l'acide comme 1 : 3.

Avec la potasse l'acide cyanurique forme un sel neutre et un sel acide. On obtient le sel neutre en ajoutant de l'alcool à une dissolution d'acide cyanurique dans de la potasse dissoute; on se procure le sel acide en faisant cristalliser une dissolution d'acide cyanurique dans de la potasse. Même le sel neutre, en se séparant de sa dissolution dans l'eau, donne des cristaux du sel acide, et la liqueur superstagnante acquiert par ce moyen la propriété de réagir à la manière des alcalis. Soumis à l'action de la chaleur, le sel neutre se décompose en carbonate acide d'ammoniaque et en cyanate neutre de potasse.

Acide cyanurique =	3 v. vap. de carb.,	3 v. gaz az.,	3 v. gaz hyd.,	3 v. gaz oxig
acide cyanique =	2 »	2 »		1 »
carbona. ac. d'am. =	1 v. vap. de carb.,	1 v. gaz az.,	3 v. gaz hyd.,	2 v. gaz oxig.

En effet, d'après d'autres expériences que je rapporterai à propos de l'ammoniaque, le carbonate acide de cette base consiste en

1 vol. vap de carb. + 2 vol. gaz oxig. + 1 vol. gaz azote + 3 vol. gaz hydrog.



HYDRACIDES.

Les mêmes bases qui forment des sels en se combinant avec les oxacides, s'unissent également à des corps exempts d'oxigène et c'est à juste titre qu'on considère ces corps comme des acides. Parmi ces acides les plus importans sont les hydracides. Entièrement semblables aux oxacides, quant à leurs propriétés et à leur manière de se comporter, c'est ici qu'il convient le mieux de placer leur histoire. Outre les hydracides il y a quelques chlorures et sulfures qui se combinent avec des bases, par exemple, le chlorure et le sulfure d'antimoine avec l'oxide d'antimoine. Cependant ces combinaisons sont rares et peu importantes, de sorte que je ne peux en donner qu'un court aperçu en traitant des métaux eux-mêmes.

Le nombre des hydracides n'est que très petit; ils se divisent, comme les oxacides, en hydracides à radical simple et en hydracides à radical composé. Sept corps simples donnent des acides en se combinant avec l'hydrogène, ce sont le chlore, le brôme, l'iode, le fluor, le soufre, le sélénium et le tellure; il n'y a que le soufre qui se combine en deux proportions différentes avec l'hydrogène. Je traiterai de l'acide hydrotellurique à propos du tellure même. Le radical composé avec lequel l'hydrogène se combine, est le cyanogène ou bien un composé de cyanogène et de soufre.

Quelques hydracides s'unissent à d'autres combinai-

sons de leur radical, par exemple, l'acide hydrofluorique avec du fluorure de silicium et du fluorure de bore, l'acide hydrocyanique avec beaucoup de cyanures métalliques. Ces combinaisons donnent une saveur aigre et saturent des bases, mais n'en prennent que ce qu'il faut pour neutraliser l'hydracide supposé seul, de sorte qu'on ne peut les regarder comme des acides particuliers, ainsi que je le démontrerai incessamment au long.

L'eau ne se combine pas d'une manière semblable avec les hydracides qu'avec les oxacides : ils peuvent tous exister seuls; l'eau ne paraît se comporter avec eux que comme dissolvant.

Les oxides métalliques forment avec les hydracides des hydrosels, lorsque les affinités du métal pour le radical de l'acide et de l'oxigène pour l'hydrogène sont plus faibles que celles du métal pour l'oxigène et du radical pour l'hydrogène. C'est ainsi que l'acide hydrochlorique produit de l'hydrochlorate d'alumine en se combinant avec cette base. Mais lorsque le rapport inverse a lieu entre les affinités dont il vient d'être question, il se forme de l'eau et un chlorure métallique, si, pour fixer les idées, on considère l'acide hydrochlorique. C'est ainsi que l'oxide d'argent donne avec l'acide hydrochlorique du chlorure d'argent et de l'eau. Comme dans les hydrosels neutres la base contient assez d'oxigène pour convertir l'hydrogène de l'acide en eau, on peut, ainsi que je l'ai déjà dit précédemment (p. 71, t. 1), d'après la composition de l'eau, de l'oxide métallique et de l'hydracide, calculer celle du sel, ou, s'il s'est opéré une décomposition, celle de la combinaison du métal avec le radical de l'hydracide.

I. ACIDE HYDROCHLORIQUE.

2 vol. gaz acide hydrochlorique = 1 vol. gaz chlore + 1 vol. gaz hydrogène.

Ainsi que je l'ai déjà dit précédemment (p. 63, t. 1), on peut combiner directement le gaz chlore avec le gaz hydrogène; cependant on obtient cette combinaison de la manière la plus facile en décomposant du chlorure de sodium avec de l'acide sulfurique concentré contenant 18 pour cent d'eau (p. 59). L'oxigène de celle-ci se combine avec le sodium et forme de la soude, qui, en s'unissant à l'acide sulfurique, produit du sulfate de soude, et le chlore se porte sur l'hydrogène pour se dégager à l'état de gaz acide hydrochlorique. Veut-on recueillir ce gaz, on peut opérer la décomposition dans le même appareil qu'on emploie pour la préparation du gaz hydrogène (p. 15, t. 1); on introduit le chlorure de sodium dans le matras, et l'on verse ensuite par l'entonnoir l'acide sulfurique qui agit déjà à la température ordinaire sur le chlorure de sodium. L'eau absorbant le gaz acide hydrochlorique, on doit recueillir celui-ci sur le mercure et prendre un entonnoir assez long, pour que l'acide sulfurique qu'on y verse puisse surmonter la pression de la colonne de mercure contenue dans le tube de décharge qui descend un peu au-dessous de la surface du bain. On ne recueille le gaz qu'au moment où tout l'air atmosphérique se trouve expulsé du matras.

L'acide hydrochlorique est gazeux à la température et sous la pression ordinaires de l'atmosphère; comprimé par 40 atmosphères il forme un liquide incolore. Les mé-

taux qui décomposent l'eau, par exemple le fer, le zinc, etc., décomposent aussi le gaz acide hydrochlorique : il se forme des chlorures métalliques et un volume de gaz acide hydrochlorique en laisse un demi de gaz hydrogène. Deux volumes de gaz acide hydrochlorique résultant d'un volume de chlore et d'un volume d'hydrogène (p. 63, t. 1), la pesanteur spécifique de cet acide s'élève à 1,245 $\left(\frac{2,44 + 0,0688}{2}\right)$; il est formé sur 100 parties en poids de 97,26 $\left(\frac{2,44}{2,440 + 0,688}\right)$ parties de chlore et de 2,74 parties d'hydrogène. La plupart des oxides métalliques le décomposent en formant de l'eau et des chlorures métalliques. Si on fait l'expérience dans un appareil semblable à celui que j'ai décrit pour la réduction du deutoxide de cuivre (p. 28), on peut distiller et déterminer l'eau produite. Les bases très énergiques, par exemple la baryte, opèrent cette décomposition avec dégagement de calorique et de lumière; l'alumine et la glucine au contraire ne la déterminent pas. Conduits ensemble à travers des tubes échauffés, le gaz acide hydrochlorique et l'acide sulfurique anhydre donnent du chlore, de l'eau et de l'acide sulfureux. Le gaz acide hydrochlorique est incolore, rougit fortement le papier de tournesol et développe une odeur acide suffocante. Mis en contact avec l'air il répand une fumée épaisse en s'y combinant avec de l'eau. Lorsqu'après avoir rempli de gaz acide hydrochlorique un cylindre renversé sur du mercure on y introduit seulement une petite quantité d'eau, celle-ci absorbe le gaz très rapidement. Qu'on bouche avec le doigt un flacon rempli du gaz sur du mercure, et qu'on retire le doigt, après avoir plongé le flacon par l'ouverture dans de l'eau, celle-ci s'élèvera à l'instant dans le flacon

et le remplira en condensant le gaz acide hydrochlorique.

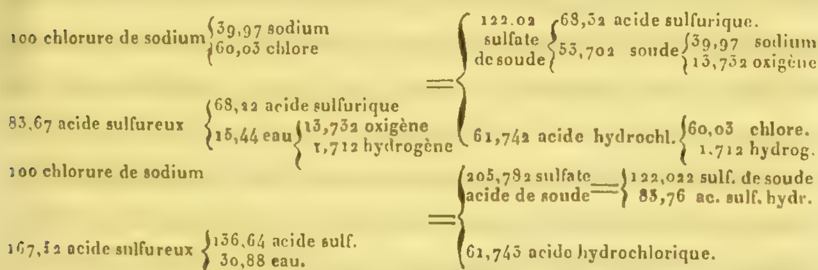
L'acide hydrochlorique ordinaire est de l'eau qui a absorbé du gaz acide hydrochlorique. Plus la température à laquelle on laisse s'opérer l'absorption est basse, plus il se condense de gaz; à 0° un volume d'eau absorbe 464 volumes de gaz acide hydrochlorique et acquiert par là une pesanteur spécifique de 1,21. L'eau saturée à la température ordinaire de gaz acide hydrochlorique, en contient 38,3 pour cent et a une pesanteur spécifique de 1,19. A une température un peu supérieure à celle à laquelle s'est faite la saturation, la dissolution de l'acide hydrochlorique bout en laissant dégager du gaz acide hydrochlorique. Un acide de 1,19 bout à 60°. A mesure que le contenu du liquide en acide hydrochlorique diminue, le point d'ébullition s'élève insensiblement jusqu'à 110°, terme auquel la dissolution distille sans altération, avec une pesanteur spécifique de 1,094 et un contenu en acide hydrochlorique de 19 pour cent. Un acide contenant moins de 19 pour cent d'acide hydrochlorique bout à une température inférieure et à mesure qu'il passe un acide plus chargé, le point d'ébullition s'élève également à 110°. Un acide aqueux préparé à une température inférieure à celle de l'atmosphère fume beaucoup à l'air en dégageant une portion du gaz absorbé, laquelle est quelquefois assez considérable pour faire sauter le bouchon du flacon qui est rempli de l'acide. Je ferai imprimer à la fin des Élémens une table sur le contenu de l'acide hydrochlorique aqueux à des pesanteurs spécifiques différentes.

Les substances organiques éprouvent de la part de l'acide hydrochlorique une décomposition semblable à celle qu'opère en elles l'acide sulfurique et prennent par

à une couleur noire; les substances végétales en sont attaquées plus fortement que les substances animales. Qu'on laisse tomber une goutte d'acide dilué sur du linge, il n'y aura pas d'action; mais qu'on évapore ensuite l'acide pour la concentrer, la place ou gisait la goutte deviendra friable et tombera en poussière.

L'acide hydrochlorique, notamment celui qui, dissous dans l'eau, porte le nom d'acide muriatique, appartient aux substances les plus importantes dont on ait besoin pour des analyses chimiques; comme il n'est pas moins usité dans les arts et métiers, je dois m'étendre ici sur la fabrication tant de l'acide pur que de l'acide muriatique ordinaire.

La soude se combinant, comme la potasse (p. 36), dans différentes proportions avec l'acide sulfurique, la préparation de l'acide hydrochlorique offre des phénomènes presque aussi multipliés que celle de l'acide nitrique. On peut ajouter au chlorure de sodium la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour produire du sulfate de soude neutre, ou bien on peut y ajouter celle qu'il faut pour obtenir le sel acide : dans l'un et l'autre cas la décomposition se fait d'une manière complète, mais avec des circonstances très différentes.



Le sulfate acide de soude se comporte, à une température élevée, de la même manière que le sulfate acide

de potasse. A une température de 178°, qui est son point de fusion, il contient encore assez d'eau pour que l'oxigène de celle-ci soit à celui de l'acide sulfurique en excès comme 1 : 3, c'est-à-dire, comme dans l'acide sulfurique concentré. Essaie-t-on d'expulser cet acide sulfurique au moyen d'une température élevée, il passe d'abord un acide chargé de plus d'eau que n'en contient l'acide sulfurique concentré, de manière que l'acide qui distille après se rapproche davantage de l'acide anhydre.

Si l'on ajoute assez d'acide sulfurique au chlorure de sodium pour convertir celui-ci complètement en sulfate acide de soude, le chlorure de sodium se décompose aussitôt qu'il arrive en contact avec l'acide sulfurique, et l'acide hydrochlorique se dégage à l'état de gaz. D'où il résulte qu'il ne faut verser l'acide sulfurique que par portions à la fois; d'ailleurs l'acide hydrochlorique n'exige qu'une faible élévation de température pour se dégager intégralement, pourvu que le contact entre l'acide sulfurique et le chlorure de sodium soit parfait; or, par la manière dont on ajoute l'acide sulfurique au chlorure de sodium il ne s'opère pas de contact intime entre ces deux corps : pour décomposer les dernières quantités de chlorure de sodium, il est par conséquent nécessaire d'échauffer la masse jusqu'au point de fusion du sulfate acide de soude, c'est-à-dire jusqu'à 178°; par ce moyen, on parvient à mettre l'acide sulfurique en contact parfait avec le chlorure de sodium.

Lorsqu'au contraire on se borne à ajouter l'acide sulfurique nécessaire pour former du sulfate de soude neutre par la décomposition du chlorure de sodium, la première moitié de ce chlorure se décompose de la même manière que dans le cas précédent; la décompo-

sition ultérieure se fait alors par la réaction du chlorure de sodium sur le sulfate acide de soude. A la température ordinaire il ne s'opère pas de décomposition entre eux, mais bien à une température élevée à peu près au point où le sulfate acide de soude abandonne l'acide sulfurique en excès, de sorte que la décomposition n'est pas encore complète au degré de fusion des vaisseaux en verre. L'acide sulfurique, que le sulfate acide de soude abandonne à la fin, ne contenant plus assez d'eau pour transformer le chlorure de sodium en soude et en acide hydrochlorique, il se produit alors une réaction semblable à celle qui a lieu entre l'acide sulfurique anhydre et le chlorure de sodium : une portion de l'acide sulfurique est décomposée et il en résulte du chlore, de l'acide sulfureux et du sulfate de soude.

Le meilleur moyen de poursuivre les détails de cette décomposition consiste à distiller ensemble du chlorure de sodium, du sulfate acide de soude et de l'eau. Lorsqu'on soumet à la distillation, par exemple, un mélange de 100 parties de chlorure de sodium, 100 parties d'eau, 100 parties de sulfate de soude et 69 parties d'acide sulfurique formant le sel acide avec les 100 parties de sulfate de soude, la masse entre en ébullition à 106°, et il passe d'abord de l'eau qui n'est que très-peu acide. Quand le point d'ébullition du mélange s'est élevé à 200°, le liquide distillé forme 108,3 parties d'une pesanteur spécifique de 1,056 et contient 11,1 parties d'acide hydrochlorique au lieu de 51,06 parties qu'il devrait renfermer, si l'acide sulfurique portait de suite son action décomposante sur le chlorure de sodium. En échauffant plus fortement le mélange, on obtient de l'acide hydrochlorique

hydraté au plus haut degré de concentration, et enfin de l'acide hydrochlorique gazeux.

Lorsqu'on ajoute de l'eau au mélange d'acide sulfurique et de sel culinaire, les phénomènes se compliquent encore par la manière dont l'eau se comporte avec l'acide hydrochlorique et que j'ai déjà rapportée. A-t-on ajouté assez d'acide sulfurique au chlorure de sodium pour le transformer entièrement en sulfate acide de soude, et n'a-t-on versé que peu d'eau, environ autant que d'acide sulfurique, il passe d'abord de l'acide hydrochlorique gazeux, ensuite de l'acide concentré et enfin de l'acide dilué. Mais si on a pris la même quantité d'eau et seulement moitié autant d'acide sulfurique, il distille d'abord de l'acide gazeux et ensuite de l'acide aqueux, lequel est très concentré au commencement; peu à peu l'acide qui se distille perd de son contenu en acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'il ne marque plus que 1,07 à l'aréomètre. Quand l'acide le plus dilué a passé, la température s'élève dans la cornue, la réaction entre le sulfate acide de soude et le chlorure de sodium s'opère, l'acide qui se dégage devient bientôt très concentré, et à la fin il se développe de nouveau de l'acide gazeux.

Pour la préparation d'un acide muriatique parfaitement pur et en quantité telle qu'on le prépare ordinairement dans les laboratoires chimiques et dans les pharmacies, on emploie un matras de verre ou une cruche de grès assez grande pour que 20 livres de sel marin le remplissent aux deux tiers; on place le matras ou la cruche au moyen d'un bain de sable dans un fourneau. Au lieu du bain de sable on peut aussi prendre une chaudière en fer placée sur trois briques. On choisit un

matras ou une cruche tels, qu'on puisse les fermer aussi hermétiquement que possible au moyen d'un bouchon de pierre-de-lard *b* (*fig.* 19), qu'on fait confectionner au tour pour cet effet. Le bouchon de pierre-de-lard doit être percé de deux trous, par l'un desquels on fait passer un tube de sûreté et par l'autre un tube qui conduit d'abord le gaz acide hydrochlorique dans un récipient *o* contenant un peu d'eau. Au moyen d'un second tube le gaz se rend dans un flacon *h*, où il est condensé par de l'eau. Pour que le bouchon de pierre-de-lard ferme d'une manière parfaitement hermétique on recouvre tous les joints au moyen d'un lut préparé avec du vernis d'huile de lin et de l'argile pétris ensemble avec le plus grand soin possible. On peut en outre verser du gypse sur le bouchon. On introduit de temps à autre l'acide sur le chlorure de sodium au moyen du tube de sûreté. Lorsqu'après une nouvelle addition d'acide le développement du gaz ne s'opère plus bien, on commence à chauffer avec beaucoup de précaution. On entoure le vase *h* de neige, de glace ou d'eau très froide : plus la température à laquelle le gaz se condense est basse, plus l'eau en absorbe. Comme en se chargeant de gaz l'eau devient plus pesante, on ne fait plonger le tube de décharge que très peu au-dessous de la surface de ce liquide. Pendant la condensation du gaz il se développe beaucoup de chaleur. On change de vaisseau, quand les bulles gazeuses traversent le liquide sans diminuer de grandeur. L'eau saturée d'acide hydrochlorique remplit un volume une fois et demie plus grand qu'auparavant. En préparant l'acide hydrochlorique de cette manière ou aussi d'après les autres méthodes ordinaires, dans des vaisseaux de verre et au bain de sable,

et en prenant 83,76 parties d'acide sulfurique sur 100 parties de chlorure de sodium, on ne peut, à la température qu'il est permis d'y employer, décomposer que les deux tiers du sel de cuisine mis en expérience. Il est donc infiniment plus avantageux de prendre 125,63 parties d'acide sulfurique au lieu de 83,76 parties : en employant 167,52 parties d'acide sulfurique on gagne du temps et du combustible.

Dans les fabriques, l'acide muriatique se prépare au moyen de fourneaux de galère, ou dans des cylinnres de fer, si les vaisseaux en verre sont d'un prix élevé et qu'il se présente d'autres circonstances défavorables à ce mode d'opérer. Les méthodes de préparation sont tout-à-fait semblables à celles que j'ai largement décrites à propos de l'acide nitrique (p. 40). Je reviendrai sur la fabrication de l'acide muriatique en grand en traitant de celle du sulfate et du carbonate de soude au moyen du sel marin.

EAU RÉGALE.

Par ce nom on désigne un mélange d'acide nitrique et d'acide hydrochlorique, qui a la propriété de dissoudre l'or, ce que ne peut ni l'un ni l'autre de ces acides pris isolément. En ajoutant deux parties d'acide hydrochlorique à une partie d'acide nitrique on obtient un liquide incolore, qui rougit le papier de tournesol sans le blanchir. Lorsqu'on échauffe ce mélange, il devient jaune, on remarque très distinctement une odeur de chlore, et une bandelette de papier de tournesol qu'on y plonge blanchit. Lorsqu'on le fait bouillir, il se développe du chlore et du deutoxide d'azote jusqu'à ce que l'un des

acides se soit décomposé complètement. Lorsqu'on introduit de l'or battu dans la liqueur froide, l'affinité de l'or pour le chlore opère sur-le-champ la décomposition. L'action de l'eau régale repose par conséquent sur ce que l'hydrogène de l'acide hydrochlorique enlève les $^2/_3$ de son oxigène à l'acide nitrique, d'où résulte la formation de chlore, de deutoxide d'azote et d'eau. Les mêmes décompositions se font, quand on dissout du sel marin dans de l'acide nitrique, ou du salpêtre dans de l'acide muriatique.

II. ACIDE HYDROBROMIQUE.

2 vol. d'acide hydrobromique = 1 vol. de vap. de brôme + 1 vol. gaz hydrog.

On obtient l'acide hydrobromique à l'état gazeux en mettant du bromure de phosphore en contact avec un peu d'eau, ou en arrosant du bromure de potassium avec un peu d'acide sulfurique : il se développe en même temps du gaz acide hydrobromique et de la vapeur de brôme qui se combine avec le mercure. Il ressemble tout-à-fait à l'acide hydrochlorique par ses propriétés. Un volume de gaz acide hydrobromique donne un demi volume de gaz hydrogène, quand il a été mis quelque temps en contact avec du potassium. La pesanteur spécifique du gaz est de 2,731 $\left(\frac{5,3933 + 0,0689}{2}\right)$. Avec les oxides métalliques l'acide gazeux se comporte comme l'acide hydrochlorique. L'eau l'absorbe avidement. L'acide aqueux s'obtient le plus facilement en traitant à la distillation du bromure de potassium avec un poids égal d'acide sulfurique étendu de 16 parties d'eau, ou en faisant arriver du gaz hydrogène sulfuré sur du brôme

arrosé d'eau : le soufre se sépare et le brôme se combine avec l'hydrogène. Dans l'état le plus concentré sa pesanteur spécifique est de 1,29. L'acide nitrique et d'autres substances dans lesquelles l'oxigène n'est pas retenu par une forte affinité décomposent l'acide hydrobromique en produisant de l'eau et séparant du brôme.

III. ACIDE HYDRIODIQUE.

2 vol. d'acide hydriodique = 1 vol. de vap. d'iode + 1 vol. de gaz hydrogène.

On ne peut préparer l'acide hydriodique ni en combinant directement l'iode avec l'hydrogène, ni en distillant un mélange d'acide sulfurique et d'iodure de sodium ; car l'acide hydriodique décompose l'acide sulfurique : de l'iode se sépare et de l'eau ainsi que de l'acide sulfureux se forment.

On obtient l'acide hydriodique à l'état gazeux en prenant de l'iodure de phosphore, préparé par la fusion de 9 parties d'iode avec une partie de phosphore, et y ajoutant seulement l'eau nécessaire pour le décomposer : il se forme alors de l'acide phosphoreux, et il se dégage du gaz acide hydriodique. Cette décomposition peut se faire d'une manière extrêmement facile dans une fiole contenant de petits morceaux de verre fortement humectés, afin que l'eau n'arrive que lentement en contact avec l'iodure de phosphore. On ne peut recueillir le gaz acide hydriodique ni sur l'eau, qui l'absorbe, ni sur le mercure, qui s'en approprie l'iode ; on doit le conduire, comme le chlore (p. 61, t. 1), dans un matras sec.

Le gaz acide hydriodique ressemble beaucoup au gaz hydrochlorique ; il est incolore et d'une odeur acide et suffocante. Conduit à travers un tube incandescent, il

se décompose partiellement en iode et en hydrogène ; mêlé avec de l'oxigène, il se décompose en entier : de l'eau se forme et de l'iode se sépare. Tous les corps oxigénés dans lesquels l'oxigène n'est pas retenu par une grande affinité, les acides nitrique, sulfurique, chlorique, iodique et les sels de deutoxide de fer, le décomposent de la même manière. Des métaux qu'on met en contact avec lui en attirent l'iode, et un volume de gaz iodure d'hydrogène laisse un demi volume de gaz hydrogène. Au moyen du poids dont le métal s'accroît, on peut trouver la composition de l'acide. Les oxides métalliques formant avec lui des iodures métalliques et de l'eau, on peut également faire usage de cette propriété dans la détermination dont il s'agit. On trouve de cette manière qu'un volume de l'acide contient un demi volume de vapeur d'iode et un demi volume de gaz hydrogène. La pesanteur spécifique du gaz est par conséquent de 4,3849 $\left(\frac{0,0688 + 8,7011}{2}\right)$, et 100 parties en poids consistent en 98,22 parties d'iode et en 1,78 parties d'hydrogène. Ce rapport frappant est dû à ce que l'hydrogène est le plus léger des gaz et la vapeur d'iode le plus pesant.

On obtient l'acide hydriodique dissous dans l'eau en délayant de l'acide avec de l'eau dans un cylindre et faisant passer à travers la liqueur, qu'on agite sans interruption, un courant de gaz hydrogène sulfuré tant qu'elle paraît encore un peu brune. On peut concentrer la dissolution en l'évaporant jusqu'à ce qu'elle ait une pesanteur spécifique de 1,70; alors elle entre en ébullition à 126°. Elle est incolore, fume à l'air et ressemble à l'acide muriatique concentré quant à l'odeur et à la saveur. Elle dissout beaucoup d'iode en prenant une cou-

leur brune intense; exposée à l'air, elle se décompose : de l'eau se forme et l'iode séparé se dissout dans la portion de l'acide hydriodique qui n'a pas été décomposée. Mais lorsque la quantité de l'iode mis en liberté s'accroît au point de ne plus pouvoir rester en dissolution, ce corps forme insensiblement de grands et beaux cristaux.

L'acide hydriodique est le seul acide capable de se combiner avec le gaz hydrogène phosphoré. On doit conduire le gaz acide hydriodique dans le gaz hydrogène phosphoré recueilli sur le mercure : il se forme alors de petits cristaux blancs, cubiques, d'où l'eau, l'alcool, les dissolutions aqueuses et les alcalis dégagent l'hydrogène phosphoré. Cette combinaison offre de l'intérêt en ce qu'elle fait voir non seulement que l'hydrogène phosphoré est dépourvu des qualités acides, mais encore qu'il se rapproche plutôt des bases, et que, comme composé d'hydrogène, il est comparable à l'ammoniaque.

IV. ACIDE HYDROFLUORIQUE.

100 fluor + 5,32 hydrogène.

On obtient l'acide hydrofluorique en distillant dans une cornue de plomb ou de platine des poids égaux d'acide sulfurique et de spath-fluor, substance généralement répandue dans le commerce des minéraux et composée de fluor et de calcium. Dans cette opération il ne faut élever que peu la température et on doit maintenir le récipient froid avec de la glace. On ne peut non plus conserver l'acide si ce n'est dans des vaisseaux de plomb

ou de platine. L'acide est incolore. Il entre en ébullition à 150°. Il appartient aux acides les plus dangereux : mise sur la peau, une petite quantité de cet acide, autant seulement qu'il en reste attaché à la pointe d'une aiguille, détermine des douleurs violentes, quelquefois des accès de fièvre : qu'on laisse les doigts seulement quelques secondes en contact avec l'acide, il en résulte des ulcères extrêmement douloureux qui ne guérissent qu'après des semaines, d'où l'on peut facilement se faire une idée du danger auquel on s'expose en respirant cet acide. Il fume à l'air et il se combine avec l'eau tout aussi impétueusement que l'acide sulfurique anhydre. Dissous dans l'eau, il n'a plus d'action sur la peau. Pour les analyses et les expériences ordinaires on emploie un acide hydrofluorique aqueux préparé en conduisant l'acide gazeux immédiatement de la cornue dans un mélange d'eau et de glace contenu dans un vaisseau de platine. On place l'ouverture du col de la cornue de mamanière qu'elle ne s'engage que peu au-dessous de la surface de l'eau : par ce moyen, s'il se faisait un vide dans la cornue, le liquide s'élèverait à peine jusqu'à la moitié du col. Le spath-fluor, qu'on emploie, n'étant jamais exempt de silice, l'acide, qui passe, est toujours souillé de fluorure de silicium, dont on peut le débarrasser en y versant goutte à goutte de l'hydrate de potasse, tant qu'il s'opère encore un précipité gélatineux, de fluorure double de silicium et de patassium. Quand le précipité s'est déposé, on décante l'acide et on le distille encore une fois. L'acide ainsi purifié doit être conservé dans un flacon de platine ou d'or.

Mis en contact avec des métaux qui décomposent l'acide hydrochlorique, l'acide hydrofluorique développe

du gaz hydrogène; conduit sur des oxides métalliques il produit de l'eau. En général dans toutes les décompositions qu'il éprouve, comme dans les combinaisons qui en résultent, il ressemble tellement aux hydracides que, malgré l'impossibilité où on a été jusqu'à ce jour de mettre le fluor en évidence, il n'y a pas le moindre doute que cet acide ne consiste en fluor et en hydrogène. La théorie de sa préparation est donc exactement la même que celle de la fabrication de l'acide hydrochlorique : l'oxigène de l'eau contenue dans l'acide sulfurique se porte sur le calcium pour le transformer en chaux, qui, en se combinant avec l'acide sulfurique, produit du sulfate de chaux; l'hydrogène de l'eau s'unit au fluor et donne de l'acide hydrofluorique.

On a déterminé la composition de l'acide hydrofluorique en décomposant par l'acide sulfurique une quantité pesée de fluorure de calcium et prenant le poids du sulfate de chaux dont on connaît la composition par d'autres expériences. L'excès du poids du fluorure de calcium sur celui du calcium du sulfate de chaux représente le poids du fluor, avec lequel se combine autant d'hydrogène que le calcium en développe en décomposant l'eau. D'après cela 100 parties d'acide hydrofluorique contiennent 94,95 parties de fluor et 5,05 parties d'hydrogène.

Par l'affinité prépondérante du fluor pour les métaux l'acide hydrofluorique ne décompose pas seulement beaucoup de corps métalliques oxidés que d'autres acides n'attaquent point, comme les acides silicique, titanique, tantalique, molybdique, tungstique, mais il est encore décomposé par différens corps simples qui sont sans action sur les autres acides, par exemple, par le

silicium non rougi, le zirconium et le titane; mêlé avec de l'acide nitrique, il est même décomposé par le silicium calciné au rouge en dégageant du gaz deutoxide d'azote.

L'acide hydrofluorique se combine avec plusieurs fluorures, par exemple, avec les fluorures de bore et de silicium sur lesquels je reviendrai incessamment d'une manière plus détaillée.

L'emploi de l'acide hydrofluorique à graver le verre repose sur sa propriété de former avec l'acide silicique de l'eau et du fluorure de silicium. On couvre le verre d'une cire ou d'un vernis propre à cette opération, et au moyen d'une aiguille pointue on dessine sur cet enduit, de manière que là, où le dessin doit paraître, le verre soit à nu. On fait usage de l'acide hydrofluorique dissous ou gazeux. On verse l'acide hydrofluorique dissous sur le verre après avoir entouré celui-ci de toutes parts d'un rebord de cire pour retenir le liquide. Veut-on se servir de l'acide gazeux, on mêle le spath-fluor avec de l'acide sulfurique dans une capsule de platine ou de plomb qu'on couvre ensuite avec le verre à graver, et on chauffe la capsule assez doucement pour que la cire ne puisse fondre. Cette action sur le verre permet de découvrir même de faibles traces d'acide hydrofluorique mis en liberté, par exemple, lorsqu'on traite des os avec de l'acide sulfurique. L'acide hydrofluorique anhydre agit d'une manière si violente sur le verre, qu'une goutte qu'on laisse tomber par-dessus, s'échauffe, entre en ébullition et s'évapore en une fumée épaisse en corrodant fortement le verre à l'endroit où elle gisait. Je ferai voir tantôt comment les substances qui se forment

dans ce phénomène, savoir le fluorure de silicium et l'eau, se comportent entre elles.

V. ACIDE HYDROSULFURIQUE.

100 soufre + 6,184 hydrogène.

Le soufre et le gaz hydrogène ne se combinent pas ensemble directement. La manière la plus facile d'obtenir la combinaison par voie indirecte consiste à traiter au moyen d'un acide dilué un sulfure métallique, dont le métal décompose l'eau dans les mêmes circonstances. Le mieux est d'employer à cet effet du sulfure de fer et de l'acide sulfurique. L'eau est décomposée; son hydrogène en se combinant avec le soufre produit du gaz hydrogène sulfuré, qui se dégage, et son oxigène se porte sur le fer pour former du protoxide de ce métal, qui, uni à l'acide sulfurique, donne naissance à du sulfate de protoxide de fer. Ce sel étant insoluble dans l'acide sulfurique, il faut étendre celui-ci de 5 à 6 parties d'eau, pour que la dissolution puisse s'opérer complètement. Ordinairement on ne développe que d'une manière lente le gaz hydrogène sulfuré; on se sert pour cela du même appareil que pour la préparation du gaz hydrogène (p. 15, t. 1). On introduit le sulfure de fer en morceaux entiers dans le flacon, on verse d'abord de l'eau dessus, et ensuite, à plusieurs reprises et par petites portions, l'acide sulfurique par l'entonnoir. On prépare le sulfure de fer soit en portant des tiges minces de fer à la chaleur suante et les plongeant dans un creuset contenant du soufre, soit en échauffant un creuset au rouge intense et y projetant par petites portions à la

fois un mélange de 3 parties de tournure ou de limaille de fer et 2 parties de soufre; on échauffe ensuite le sulfure de fer produit jusqu'à ce qu'il fonde. Veut-on obtenir le gaz hydrogène sulfuré à l'état de pureté, on le fait encore passer, comme le gaz hydrogène (p. 26, t. 1), par un flacon contenant de l'eau. L'eau absorbe le gaz hydrogène sulfuré, le mercure le décompose, bien qu'assez lentement pour qu'on puisse le recueillir sur ce métal dans les expériences ordinaires : autrement il faut le récolter sur une dissolution concentrée de sel marin.

L'hydrogène sulfuré est gazeux à la température et sous la pression ordinaires de l'atmosphère. Il se liquéfie sous une pression de 17 atmosphères, obtenue, en faisant réagir l'un sur l'autre du sulfure de fer et l'acide hydrochlorique, comme du carbonate d'ammoniaque et de l'acide sulfurique, dans un tube scellé aux deux bouts. Lorsqu'on refroidit l'extrémité vide du tube, l'hydrogène sulfuré liquide s'y condense. Il forme un liquide incolore, très mobile, d'une pesanteur spécifique d'environ 0,9.

Le gaz hydrogène sulfuré est incolore, et doué d'une odeur particulière, extrêmement fétide et semblable à celle des œufs pourris : cette odeur est tellement intense, qu'il suffit de quelques bulles du gaz pour en remplir tout un appartement. Il se range parmi les gaz les plus délétères et il ne le cède sous ce rapport que peu à l'acide prussique; respiré en grande quantité, il tue instantanément; pris à petite dose, il produit une inflammation des poumons et de la trachée-artère; à dose plus faible encore, il cause des maux de tête et de l'abattement. L'air qui ne répand qu'une faible odeur de gaz hydrogène sulfuré

peut être respiré sans suites fâcheuses en raison de l'exiguité de la dose qui lui communique cette odeur. Des oiseaux meurent dans un air mêlé de $^{1}/_{1500}$, des chiens dans un air contenant $^{1}/_{800}$ de son volume de gaz hydrogène sulfuré. La saveur du gaz est acide, astringente et amère.

Un volume d'eau absorbe 2 $^{1}/_{2}$ à 3 volumes d'hydrogène sulfuré à la température ordinaire. Cette dissolution rougit le papier de tournesol, exhale l'odeur du gaz et n'a pas de couleur. Exposée à l'air, elle ne tarde pas à se troubler en produisant de l'eau avec l'oxigène atmosphérique et en déposant du soufre; dans des vaisseaux fermés elle n'éprouve pas d'altération. On se sert très fréquemment de la dissolution de l'hydrogène sulfuré dans l'eau pour reconnaître des métaux et les distinguer les uns des autres. On la prépare en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré dans de l'eau distillée, qu'on a fait bouillir préalablement et qu'on a laissée se refroidir dans un vaisseau fermé. L'alcool absorbe deux fois autant de gaz hydrogène sulfuré que l'eau. On rencontre dans la nature plusieurs sources d'eau qui contiennent de l'hydrogène sulfuré : on les emploie comme médicamens et on leur donne l'épithète d'hépatiques. Je reviendrai ailleurs sur leur origine.

D'après des pesées directes, la pesanteur spécifique de l'hydrogène sulfuré s'élève à 1,1912. Lorsqu'on échauffe de l'étain ou du plomb dans du gaz hydrogène sulfuré, comme de l'étain ou du potassium dans du protoxide d'azote (p. 53), les métaux s'approprient le soufre du gaz hydrogène sulfuré et il reste un volume d'hydrogène égal à celui du gaz hydrogène sulfuré soumis à l'épreuve. Un volume de gaz hydrogène sulfuré

exige 1 1/2 volume de gaz oxigène pour se convertir complètement en acide sulfureux et en eau. On peut enflammer le mélange au moyen de l'étincelle électrique de la même manière qu'un mélange de gaz hydrogène et de gaz oxigène. Un volume de gaz hydrogène sulfuré en donne un d'acide sulfureux. D'après cela sa pesanteur spécifique est de $1{,}17782 = 0{,}0688 + \frac{2{,}21805}{2}$ (p. 85), et un volume de gaz consiste en un volume de gaz hydrogène et 1/6 volume de vapeur de soufre. Enflammé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue en produisant de l'acide sulfureux et de l'eau; enflammé après avoir été mêlé avec du gaz oxigène ou avec de l'air atmosphérique, il détonne violemment. De l'acide sulfurique et du gaz hydrogène sulfuré secs n'agissent pas l'un sur l'autre : au moyen de l'eau ils se décomposent sur-le-champ en produisant de l'eau et déposant du soufre. Lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide nitrique fumant dans un cylindre contenant du gaz hydrogène sulfuré, l'oxigène de l'acide se combine avec l'hydrogène du gaz hydrogène sulfuré, et du soufre se sépare. Lorsqu'on fait la même expérience dans un petit verre de la capacité d'environ 4 onces d'eau, et qu'on en bouche l'ouverture avec le doigt immédiatement après l'introduction de l'acide nitrique, il s'opère une petite explosion avec dégagement de lumière. Ainsi en empêchant les gaz de se dilater on augmente la chaleur au point que le gaz hydrogène sulfuré prend feu.

Lorsqu'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré sur un oxide métallique, il se forme de l'eau et un sulfure métallique, dans le cas où les affinités du soufre pour le métal et de l'hydrogène pour l'oxigène surpassent

celles du métal pour l'oxigène. Quelques uns, par exemple l'oxide de plomb, opèrent déjà cette décomposition à la température ordinaire; d'autres, par exemple la chaux, ne la produisent qu'à la chaleur rouge. L'alumine, la glucine et d'autres oxides métalliques de même espèce n'éprouvent point de changement de la part de l'hydrogène sulfuré. Les sels des métaux qui, à l'état élémentaire ou à celui de sulfures, décomposent l'eau par le contact d'un acide dilué, comme par exemple ceux de zinc, de manganèse et de fer, ne sont point altérés dans leurs dissolutions quand ils contiennent un excès d'acide; les autres sont décomposés par l'hydrogène sulfuré et se précipitent de leurs dissolutions à cause de l'insolubilité de leurs sulfures. La plupart de ces sulfures métalliques ont une couleur intense et sont si insolubles, que l'hydrogène sulfuré permet de découvrir la moindre trace d'un oxide métallique, par exemple d'oxide de plomb. Réciproquement les sels de plomb trahissent tout vestige d'hydrogène sulfuré. Qu'on écrive, par exemple, sur un papier avec une dissolution d'acétate d'oxide de plomb, et qu'on laisse se développer seulement un petit nombre de bulles d'hydrogène sulfuré dans une chambre spacieuse, l'écriture précédemment invisible paraîtra colorée de brun après un intervalle de temps très court. Mis en contact avec des métaux, par exemple avec de l'argent ou du cuivre polis, avec du mercure, le gaz hydrogène sulfuré est décomposé et les métaux se ternissent en se couvrant d'une couche de sulfure.

L'affinité de l'hydrogène sulfuré pour les bases est à peu près aussi grande que celle de l'acide carbonique,

de sorte qu'il ne se combine pas avec des bases faibles, par exemple avec l'alumine.

J'ai déjà souvent mentionné l'application de l'hydrogène sulfuré à séparer plusieurs acides de l'oxide de plomb et d'autres oxides métalliques : je reviendrai ailleurs avec plus de détail sur la manière de reconnaître les métaux au moyen de ce réactif.

Le soufre forme encore avec l'hydrogène un autre composé, lequel est liquide et oléagineux, renferme plus de soufre que l'hydrogène sulfuré gazeux, mais n'a pas encore été analysé d'une manière précise. Je rapporterai plusieurs combinaisons du soufre avec le potassium à propos de ce métal. Traité par un acide, le degré inférieur de sulfuration dissous se décompose de telle sorte que l'hydrogène devenu libre par l'oxidation du potassium forme l'hydrogène sulfuré gazeux avec le soufre. Lorsqu'on décompose de la même manière une combinaison du potassium avec une plus grande quantité de soufre, il se sépare de la liqueur un corps oléagineux qui gagne le fond ou vient nager en gouttes à la surface. Semblable en cela à l'eau oxigénée, on ne l'obtient qu'à la faveur d'un excès d'acide, autrement il se décompose en soufre et en gaz hydrogène sulfuré. On peut faire bouillir assez long-temps la liqueur acide sans que le corps oléagineux se décompose; il s'en volatilise un peu avec les vapeurs d'eau. L'hydrogène sulfuré liquide se décompose peu à peu, même dans des vaisseaux clos. Il laisse une masse visqueuse, demi transparente, qui se fige en quelques jours. Le même corps se forme dans la préparation du soufre précipité, quand on ajoute trop rapidement l'acide au sulfure de potassium dissous, car alors une portion de

celui-ci arrive également en contact avec un excès d'acide. Cependant l'hydrogène sulfuré liquide ne tarde pas à se décomposer de nouveau et à produire le corps qu'on nomme résine de soufre.

VI. ACIDE HYDROSÉLÉNIQUE.

Lorsqu'on arrose d'acide hydrochlorique le séléniure de fer préparé en mettant du fer rouge en contact avec les vapeurs du sélénium, on obtient du chlorure de fer et du gaz hydrogène sélénié. Ce gaz est incolore; l'eau l'absorbe en quantité plus grande que le gaz hydrogène sulfuré. Exposée à l'air, la dissolution incolore ne tarde pas à se troubler, à prendre une couleur rouge et à déposer du sélénium, à cause que l'oxigène atmosphérique se combine avec l'hydrogène de l'hydrogène sélénié. L'odeur du gaz est semblable à celle de l'hydrogène sulfuré; respiré même en petite quantité, il agit violemment, ce qui rend probable qu'il est délétère. La dissolution de l'hydrogène sélénié dans l'eau rougit le papier de tournesol; il se comporte avec les oxides métalliques comme l'hydrogène sulfuré. Les séléniures métalliques, obtenus en précipitant les sels métalliques au moyen de l'hydrogène sélénié, sont très semblables aux sulfures métalliques. Le gaz hydrogène sélénié contient 97,56 parties de sélénium et 2,44 parties de gaz hydrogène.

VII, ACIDE HYDROCYANIQUE, ACIDE PRUSSIQUE.

2 v. de g. ac. hydrocyanique = 1 v. de g. cyanogène + 1 v. de g. hydrogène.

On ne peut combiner directement le cyanogène avec

l'hydrogène. On obtient l'acide hydrocyanique en décomposant des cyanures par des acides aqueux ou par des hydracides. Il se forme en traitant à la distillation des substances animales azotées, ou différens sels ammoniacaux dans lesquels le radical de l'acide est composé, par exemple du tartrate d'ammoniaque, ou enfin du sel ammoniac avec du charbon et de la chaux. On l'obtient en outre dans le règne végétal, des espèces de *prunus* et d'*amygdalus* en distillant avec de l'eau, par exemple, les amandes de leurs drupes ou bien les coques des amandes amères.

On se procure l'acide à l'état anhydre en remplissant de cyanure de mercure, dont je rapporterai la préparation à propos du mercure, un tube adapté hermétiquement à un récipient qu'on place dans un mélange frigorifique. Lorsqu'on conduit par le tube du gaz hydrogène sulfuré sec, il se forme du sulfure de mercure, et de l'acide hydrocyanique passe dans le récipient pour s'y condenser, si on entoure le tube d'eau chaude. Lorsqu'on interrompt l'opération avant que le cyanure de mercure, contenu dans l'extrémité du tube réunie avec le récipient, commence à se décomposer, l'acide hydrocyanique ne contient point d'hydrogène sulfuré.

L'acide hydrocyanique liquide est incolore, doué d'une odeur forte et très semblable à celle des amandes amères, et pèse spécifiquement 0,6969 à 18°. A — 15° il se prend en une masse cristalline. Il entre en ébullition à 26°,5; c'est pourquoi il est tellement volatil, qu'en s'évaporant spontanément il rend latente assez de chaleur pour que la température de la portion qui reste descende au-dessous de — 15°, et que cette portion se solidifie. La

pesanteur spécifique de la vapeur d'acide hydrocyanique a été trouvée égale à 0,9476.

On a décomposé l'acide hydrocyanique en le faisant passer sur du deutoxide de cuivre. On l'a trouvé composé de 3,65 parties d'hydrogène et de 96,35 parties de cyanogène (=44,27 parties de carbone et 52,08 parties d'azote), conséquemment de volumes égaux d'hydrogène, d'azote et de carbone condensés en deux volumes $\left(\frac{0{,}8438+0{,}976+0{,}0688}{2}=0{,}9443\right)$, ou d'un volume de gaz cyanogène et d'un volume de gaz hydrogène, réunis également en deux volumes $\left(\frac{1{,}8198+0{,}0688}{2}=0{,}9443\right)$. La pesanteur spécifique résultant de l'expérience s'accorde avec celle qui a été obtenue par le calcul, aussi bien que des déterminations d'une telle difficulté permettent de l'attendre. Échauffé dans la vapeur d'acide hydrocyanique, le potassium se combine avec le cyanogène; un volume d'acide hydrocyanique décomposé par le potassium donne un demi volume de gaz hydrogène.

L'acide hydrocyanique se décompose très facilement même dans un vaisseau fermé : une substance charboneuse se sépare et il se forme de l'hydrocyanate d'ammoniaque; dans ce phénomène il ne se dégage aucun corps gazeux. L'acide hydrocyanique est soluble en toute proportion dans l'eau. On emploie en médecine une dissolution diluée qu'on prépare d'après l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes. On dissout une quantité pesée de cyanure de mercure dans une proportion déterminée d'eau; on fait passer par la dissolution un courant de gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce que tout le cyanure soit décomposé, on enlève l'excès d'hydrogène sulfuré avec du carbonate d'oxide de plomb dont on

ajoute de petites quantités tant qu'une nouvelle portion qu'on vient d'employer devient encore noire. Ou bien on dissout dans l'eau une combinaison de cyanure de potassium et de cyanure de fer (lessive de sang), on ajoute de l'acide sulfurique dilué et en distillant le mélange on recueille ce qui passe dans un récipient contenant de l'eau. On fait dissoudre 4 parties du composé de cyanogène dans 16 parties d'eau, on y verse 3 parties d'acide sulfurique étendu d'une égale quantité d'eau et on met 20 parties d'eau dans le récipient. On peut placer la cornue dans une dissolution de chlorure de calcium, le récipient doit être entouré de glace; l'alcool peut être substitué à l'eau. L'acide prussique aqueux se décompose également : une addition d'alcool, d'une huile volatile, d'acide sulfurique s'oppose à la décomposition. Plus l'acide hydrocyanique est dilué moins il est susceptible de se décomposer.

L'acide hydrocyanique, traité pendant quelque temps à l'ébullition avec une dissolution de potasse, donne du formiate de potasse et de l'ammoniaque :

acide formique =	2 vol. vap. de carb.,	2 vol. gaz hydrog.,	3 vol. gaz oxig.
ammoniaque =		2 » azote,	6 » gaz hydrog.
ac. hydrocyan. =	2 vol. vap. de carb ,	2 vol. gaz azote,	2 vol. gaz hydrog.
+ eau =	6 » gaz hydrog.,	3 » gaz oxigène.	

Distillé avec de l'acide hydrochlorique concentré, l'acide prussique donne de l'acide hydrocyanique, de l'acide formique et de l'hydrochlorate d'ammoniaque. L'acide sulfurique agit de même, si ce n'est avec plus de lenteur. Soumis à la distillation, le formiate d'ammoniaque se résout à 180° en acide hydrocyanique et

en eau de la même manière dont la caléfaction transforme le nitrate d'ammoniaque en protoxide d'azote et en eau.

L'acide hydrocyanique se range parmi les poisons les plus énergiques : quelques gouttes de cet acide, placées sur la langue d'un grand animal, suffisent pour le tuer. En raison de sa volatilité, il est très dangereux de le préparer.

La plupart des oxides métalliques décomposent l'acide hydrocyanique en donnant naissance à des cyanures métalliques et à de l'eau; les phénomènes auxquels ces expériences donnent lieu sont semblables à ceux qu'opère l'acide hydrosulfurique. L'affinité du cyanogène pour le métal est-elle beaucoup plus grande que celle de l'oxigène pour le métal et pour l'hydrogène, condition que réalisent le plomb, le mercure, le cuivre et d'autres métaux semblables, il se forme des cyanures qui résistent même à l'action décomposante d'acides énergiques ; mais ces affinités se balancent-elles à peu près, de manière que celle du cyanogène ne l'emporte pas de beaucoup, il suffit de quelque affinité contraire, de celle d'un acide faible, par exemple de l'acide carbonique, pour décomposer les cyanures à l'instar des sulfures. Voilà pourquoi une dissolution de cyanure ou de sulfure de potassium, par exemple, jette l'odeur de l'acide hydrocyanique ou de l'acide hydrosulfurique. Ces dissolutions donnent des réactions et une saveur alcalines, la matière colorante du papier aussi bien que le liquide de la langue suffisent pour détruire la combinaison. Combiné avec le cyanure de fer, le cyanure de potassium agit au contraire comme les corps neutres et n'est plus si facile à décomposer, de

même que beaucoup de métaux attaquent bien l'acide nitrique libre, mais ne le décomposent plus quand il est uni à une base, par exemple à la potasse.

VIII. ACIDE HYDROSULFOCYANIQUE.

Qu'on prenne parties égales de fleurs de soufre et de cyanure double de potassium et de fer, qu'on élève la température du mélange au-dessus d'une lampe à esprit de vin jusqu'au point d'ébullition du soufre, et qu'on traite ensuite la masse avec de l'eau, on obtiendra une dissolution de sulfocyanure de potassium et de sulfocyanure de fer. Par une addition de potasse, on décompose cette dernière combinaison : il se précipite de l'hydrate de protoxide de fer; on évapore ensuite jusqu'à siccité la dissolution, qui ne contient plus que du sulfocyanure de potassium. Le résidu, dissous dans une petite quantité d'eau et soumis à la distillation avec de l'acide phosphorique concentré, laisse dégager une dissolution d'acide hydrosulfocyanique dans l'eau. Cette dissolution concentrée de l'acide dans l'eau est incolore, a une pesanteur spécifique de 1,022, entre en ébullition à 103° et se congèle à —10°. En précipitant une dissolution de nitrate d'oxide d'argent ou de protoxide de mercure au moyen de celle du sulfocyanure de potassium, on obtient un dépôt de sulfocyanure d'argent ou de sulfocyanure de mercure; celui-ci, lavé et décomposé par le gaz hydrogène sulfuré, fournit un acide dilué. La plupart des oxides métalliques décomposent l'acide hydrosulfocyanique. Les sulfocyanures métalliques ne se combinent pas entre eux comme les cyanures métalliques; la plupart sont solubles dans l'eau et dans

l'alcool. Les sels de deutoxide de fer dissous donnent, avec cet acide, une coloration de rouge tellement intense, qu'on peut découvrir de cette manière les moindres traces, soit de deutoxide de fer, soit de l'acide.

On a trouvé la composition de l'acide par une analyse du sulfocyanure de potassium, en oxidant celui-ci au moyen de l'acide nitrique, unissant l'acide sulfurique produit à de la baryte et déterminant la potasse sous la forme de sulfate; d'après cette analyse, 100 parties d'acide contiennent

20,30 p. carbone, 23,85 p. azote, 54,17 p. soufre, 1,68 p. hydrogene,

ou bien,

1 vol. vap. de carbone, 1 vol. gaz azote, 1/3 v. vap. de soufre, 1 v. gaz hydrog.

Lorsqu'on essaie de préparer l'acide hydrosulfocyanique anhydre en décomposant par l'hydrogène sulfuré le sulfocyanure de mercure qui correspond au protoxide de ce métal, on obtient des gouttes oléagineuses, qui sont d'abord limpides, mais deviennent opaques et se transforment en une masse cristalline, laquelle, étant exposée à l'air, se décompose et laisse un résidu jaune. Le corps jaune se forme également en faisant bouillir du sulfocyanure de potassium avec de l'acide nitrique, ou en faisant passer un courant de chlore par une dissolution concentrée et chaude de sulfocyanure de potassium. On a trouvé, en l'analysant, qu'il contient du cyanogène et du soufre dans les mêmes proportions que le sulfure de cyanogène; il renferme vraisemblablement encore de l'eau. Une dissolution de potasse le décompose.

Lorsqu'on recueille en même temps du gaz cyano-

gène et du gaz hydrogène sulfuré dans un flacon sur de l'eau, il se forme, par l'agitation du mélange, des flocons jaunâtres, qui consistent en un amas de cristaux peu solubles dans l'eau froide, un peu davantage dans l'eau chaude. Ce corps se combine avec les alcalis; les acides le séparent sans altération de cette combinaison. En faisant évaporer l'eau d'où les flocons jaunes se sont précipités, on obtient encore une autre combinaison jaune et cristallisée, qui est très soluble dans l'eau et qu'on peut aussi préparer par la réaction de 1 volume de gaz cyanogène sur 1 1/2 volume de gaz hydrogène sulfuré. Lorsqu'on échauffe du soufre dans du gaz acide hydrocyanique, celui-ci est absorbé, et si l'on a opéré sur des quantités suffisantes, on obtient également une masse jaunâtre et cristalline, qui est soluble dans l'eau et qui se combine avec des bases. Ces combinaisons, faisant espérer des résultats intéressans, méritent d'être examinés d'une manière plus spéciale encore

En faisant fondre ensemble du sélénium et du cyanure double de potassium et de fer, on obtient une combinaison qui est tout-à-fait semblable au sulfocyanure de potassium, et dans laquelle le sélénium a pris la place du soufre; mais si l'on essaie de se procurer l'acide de cette combinaison, il s'opère une décomposition et il se sépare du sélénium. Le même effet se produit lorsqu'on cherche à combiner l'acide hydrosélénio-cyanique avec des bases faibles, de sorte que l'acide lui-même paraît ne pas exister; on n'a également encore pu mettre en évidence le radical de l'acide.

ACIDES RENFERMANT DU SOUFRE OU D'AUTRES SUBSTANCES EN PLACE D'OXIGÈNE OU D'HYDROGÈNE.

En traitant de l'arsenic, je rapporterai deux combinaisons de ce corps avec l'oxigène, qu'on nomme acide arsénieux et acide arsénique et dans lesquelles, pour la même proportion d'arsenic, les quantités d'oxigène sont entr'elles comme 3 : 5. L'acide arsénique est un acide puissant qui forme, avec les bases, des sels neutres, acides et basiques. Ceux-ci sont composés de manière que l'oxigène de la base soit à celui de l'acide comme 3 : 5. A ces deux acides correspondent deux degrés de sulfuration, qu'on obtient en décomposant les acides au moyen de l'hydrogène sulfuré et dans lesquels le rapport du soufre est par conséquent le même que celui de l'oxigène dans les acides. Lorsqu'on verse une dissolution de sulfure de sodium sur le degré supérieur de sulfuration, qui s'obtient le plus facilement par la fusion de la quantité de soufre nécessaire avec le sulfure correspondant à l'acide arsénieux et portant le nom de réalgar dans le commerce, le degré supérieur de sulfuration se redissout, et en faisant évaporer la dissolution on obtient de grands et beaux cristaux, qui sont formés de sulfure d'arsenic et de sulfure de sodium et qu'on peut regarder comme un sel, où ni l'acide, ni la base ne contiennent de l'oxigène, mais où le soufre remplit les

fonctions de ce dernier. Le soufre de la base, qui est le sulfure de sodium, et le soufre de l'acide, qui est le sulfure d'arsenic, sont entre eux comme 3 : 5. Lorsqu'à la dissolution de ces cristaux on ajoute un oxisel dissous, l'acide et l'oxigène de la base de ce sel se combinent avec le sodium, et le soufre du sulfure de sodium, en se portant sur le métal, produit un sulfure métallique, qui se précipite en combinaison avec du sulfure d'arsenic, ces sulfosels étant insolubles dans l'eau, sauf peu d'exceptions. Une dissolution de nitrate d'oxide de plomb, par exemple, donne avec celle des cristaux du nitrate de soude et une combinaison de sulfure d'arsenic et de sulfure de plomb.

On peut de cette manière préparer un grand nombre de combinaisons dans lesquelles le sulfure d'arsenic joue le rôle d'acide, et un autre sulfure métallique, celui de base. Ainsi qu'il résulte des exemples précités, elles sont composées d'après les mêmes lois que les oxisels. A l'instar du sulfure d'arsenic, beaucoup d'autres sulfures métalliques dont les métaux, unis avec la plus grande quantité d'oxigène, forment des acides, par exemple, ceux d'antimoine, d'étain, de tungstène et de molybdène, jouent le rôle d'acides; au contraire, tous les sulfures métalliques dont les métaux forment des bases avec l'oxigène, se comportent, à l'instar du sulfure de sodium, comme des bases. On donne avec raison le nom de sel à cette combinaison de deux sulfures métalliques, de sorte qu'on peut envisager les oxisels et les sulfosels comme formant deux classes particulières de sels. Je reviendrai plus amplement sur ces sulfures en traitant des métaux dont les sulfures ont une tenue acide.

Ce qui vient d'être dit sur deux sulfures s'applique

également aux fluorures : comme les premiers, ceux-ci peuvent se combiner entr'eux ; par exemple, le fluorure de silicium avec le fluorure de potassium. Les cyanures, les chlorures, les bromures et les iodures se comportent de la même manière. Cependant, l'affinité réciproque des iodures n'est que très faible et le cède de beaucoup à celle de deux oxisels qui forment un sel double. En classant les corps d'après leurs propriétés chimiques, on a par conséquent à juste titre hésité sur la question s'il faut placer l'iodure de sodium et la soude l'un à côté de l'autre comme des bases. Je reprendrai ce sujet plus largement en rapportant les diverses espèces de combinaisons qu'on connaît jusqu'ici.

ACIDES RÉSULTANT DE LA COMBINAISON INTIME D'UN ACIDE AVEC UNE AUTRE SUBSTANCE.

A. *Hydracides combinés intimement avec d'autres substances.*

I. ACIDE HYDROFLUORIQUE ET FLUORURES.

Fluorure de silicium et acide hydrofluorique (acide fluosilicique).

On obtient du fluorure de silicium en faisant chauffer doucement ensemble, dans une cornue, parties égales de spath-fluor réduit en poudre fine et de verre grossièrement concassé et 6 parties d'acide sulfurique. Il se développe un gaz incolore qu'on doit recueillir sur le mercure, attendu que l'eau le décomposerait sur-le-champ avec séparation d'acide silicique. Par cette raison il faut dessécher parfaitement le tube de décharge et le cylindre dans lequel on le reçoit. Le gaz a une pesanteur spécifique de 3,574; on n'a encore pu jusqu'ici l'obtenir sous forme liquide. Le potassium le décompose en donnant lieu à la formation de fluorure de potassium et de siliciure du même métal; avec les oxides métalliques il se décompose en fluorures métalliques et en acide silicique. On peut trouver la composition du gaz en déterminant le poids du fluorure métallique : il contient 29,32 parties de silicium et 70,68 parties de fluor. L'alcool absolu l'absorbe abondamment sans lui

faire éprouver de décomposition ; mais au moment où la dissolution commence à devenir très concentrée, il s'opère une décomposition : de l'acide silicique se sépare et la liqueur exhale l'odeur de l'éther.

Le gaz fluorure de silicium en contact avec de l'air humide, répand une fumée très épaisse; avec l'eau liquide il se décompose sur-le-champ. Sur 3 parties de fluorure de silicium, 1 partie est décomposée, l'eau se résout en ses élémens, de l'acide hydrofluorique qui s'unit avec 2 parties de fluorure de silicium et de l'acide silicique se produisent, l'acide hydrofluosilicique se dissout et l'acide silicique se sépare en masse gélatineuse. Lorsqu'on conduit directement le gaz du tube de décharge dans l'eau, celui-ci est de suite obstrué : voilà pourquoi on laisse le gaz se dégager sous du mercure, sur lequel on verse de l'eau. Pour la préparation en grand, on emploie un grand matras *e* (*fig.* 20), qu'on remplit du mélange et qu'on ferme avec un bouchon, qui est percé de deux trous et sur lequel on verse du gypse pour rendre la clôture hermétique. Le tube de sûreté *l* ne sert à autre chose qu'à procurer une issue au gaz en cas d'obstruction. Le tube de décharge descend jusqu'au fond du vase, sous le mercure *e*, de manière que les bulles gazeuses n'arrivent en contact avec l'eau qu'après avoir traversé le mercure. Le liquide forme bientôt une gelée épaisse; on doit la remuer de temps à autre pour empêcher que des bulles ne s'élèvent sans se décomposer. Quand on veut terminer l'opération, on passe le liquide par un linge, qu'on finit par soumettre à la presse. L'acide silicique, dans l'état où il se trouve, étant très soluble dans l'eau, il faut se garder de laver le résidu.

Une partie d'eau en poids absorbe presque 1 1/2 partie de fluorure de silicium. Lorsqu'on fait chauffer ensemble la dissolution et l'acide silicique précipité, avec lequel elle forme une masse épaisse et gélatineuse, elle s'évapore, l'acide hydrofluosilicique décomposant de nouveau l'acide silicique, et du fluorure de silicium ainsi que de l'eau se dégageant. On ne peut obtenir l'acide hydrofluosilicique exempt d'eau ; lorsqu'on veut le concentrer beaucoup, il se décompose en fluorure de silicium, qui se dégage, et en acide hydrofluorique, qui reste. Lorsqu'on opère dans des vaisseaux de verre l'acide hydrofluorique libre qui se forme les attaque, ce qui n'arrive nullement avec l'acide hydrofluosilicique.

L'acide aqueux a une saveur franchement acide. Lorsqu'on ajoute à l'acide un excès d'une base, par exemple de soude, il se forme un fluorure et de l'acide silicique se sépare ; en n'ajoutant que ce qu'il faut d'une base pour saturer l'acide hydrofluorique, on obtient une combinaison de fluorure de silicium avec un fluorure métallique, dans laquelle le fluor du silicium est à celui du fluorure métallique comme 2 : 1. La plupart de ces combinaisons sont solubles dans l'eau et peuvent être obtenues cristallisées. Le fluosiliciure de potassium étant très peu soluble dans l'eau, on met à profit cette propriété pour décomposer des sels de potasse, par exemple le chlorate ou le chromate, afin d'en séparer l'acide ; les fluosiliciures de sodium, de lithium et de barium se dissolvent aussi difficilement dans l'eau. Exposés à une température élevée, les fluosiliciures se décomposent en fluorure de silicium qui se dégage et en fluorure métallique qui reste. On a déterminé de cette manière la composition de ces combinaisons et étudié par con-

séquent la décomposition susmentionnée du fluorure de silicium et de l'eau : une quantité pesée de fluosiliciure de barium anhydre ayant été chauffée au rouge, ce que le résidu pesait en moins que la combinaison soumise à l'expérience, était le poids du fluorure de silicium. La composition du résidu de fluorure de barium a été calculée au moyen de celle de la baryte et de celle de l'acide hydrofluorique, qu'on connaissait.

II. FLUORURE DE BORE ET ACIDE HYDROFLUORIQUE.

Lorsque dans un canon de fusil on fait chauffer au rouge blanc deux parties de fluorure de calcium (spath fluor) et une partie d'acide borique rougi, une partie de celui-ci se décompose, son oxigène se porte sur le calcium et forme de la chaux, avec laquelle l'autre partie d'acide borique produit du borate de chaux, et le bore, en s'unissant au fluor devenu libre, se dégage à l'état gazeux. Le gaz fluorure de bore est incolore et d'une pesanteur spécifique de 2,371 ; il fume beaucoup à l'air et se dissout avec une telle abondance dans l'eau, que 1 volume de ce liquide en absorbe 700 volumes. Dans ce phénomène l'eau s'échauffe fortement et acquiert une pesanteur spécifique de 1,77. Soumise à la distillation, elle laisse d'abord dégager un peu de gaz, ensuite la dissolution aqueuse passe sans altération ; elle ne bout qu'à une température élevée. La manière la plus facile de préparer l'acide aqueux consiste à dissoudre de l'acide borique dans de l'acide hydrofluorique. Le gaz fluorure de bore exerce sur les substances organiques une action aussi destructive que l'acide sulfurique; échauffé avec du potassium, il se décompose ;

les métaux ordinaires ne l'attaquent pas même au rouge blanc.

100 parties de fluorure de bore contiennent 83,76 parties de fluor et 16,24 parties de bore.

Ne fait-on arriver dans l'eau que ce qu'il faut de fluorure de bore pour la rendre fortement acide, il se sépare de l'acide borique, c'est-à-dire qu'il s'opère une décomposition semblable à celle que produit le fluorure de silicium. Ajoute-t-on une base à la dissolution aqueuse du fluorure de bore, il se précipite également de l'acide borique, et il se forme une combinaison de fluorure de bore et d'un fluorure métallique, dans laquelle le fluor du métal est à celui du fluorure de bore comme 1 : 3.

III. FLUORURES MÉTALLIQUES ET ACIDE HYDROFLUORIQUE.

De même que les fluorures de silicium et de bore se combinent avec l'acide hydrofluorique et avec les fluorures métalliques, de même les fluorures de tungstène, de molybdène, de zirconium, de titane et d'autres métaux s'y unissent. Je reviendrai sur quelques-unes de ces combinaisons à propos de ces métaux eux-mêmes.

IV. CYANURES MÉTALLIQUES ET ACIDE HYDROCYANIQUE.

Les combinaisons que l'acide hydrocyanique forme avec les cyanures métalliques sont encore beaucoup plus nombreuses que celles de l'acide hydrofluorique avec les fluorures. Ces combinaisons devant être envisagées de la même manière que celles de l'acide hydro-

fluorique et les unes et les autres donnant lieu à la même décomposition, quand elles arrivent en contact avec des oxides métalliques, cet objet n'exige point d'explication particulière. L'acide hydrocyanique se combine avec le cyanure de fer, que celui-ci corresponde au protoxide ou au deutoxide de fer, avec les cyanures de zinc, de nickel, de cobalt, de cuivre, et probablement aussi avec ceux d'or, de platine et des autres métaux de même espèce. On obtient ces combinaisons en décomposant celle de deux cyanures métalliques, par exemple, celle du cyanure de fer et du cyanure de plomb, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par un autre acide. J'y reviendrai avec plus de détail en traitant d'une manière générale des espèces de combinaisons observées jusqu'ici, comme aussi à propos des différens métaux qui offrent des cyanures remarquables sous ce rapport, par exemple à propos du fer. Il paraît, du reste, qu'il n'y a que les cyanures métalliques qui puissent se combiner avec l'acide hydrocyanique et avec d'autres cyanures métalliques.

V. SULFURES ET ACIDE HYDROSULFURIQUE.

Lorsqu'après avoir saturé de l'alcool anhydre avec du gaz ammoniaque on dissout du sulfure de carbone dans la liqueur résultante, il se dépose après quelque temps de la dissolution une poudre cristalline, qui est décomposée par l'eau, mais qu'on peut laver avec de l'alcool et de l'éther. Arrosée d'acide hydrochlorique dilué, cette combinaison se décompose : l'acide hydrochlorique se porte sur de l'ammoniaque et il se sépare un liquide oléagineux qui était combiné avec l'ammoniaque

en jouant le rôle d'acide. Ce corps rougit le papier de tournesol, dégage l'acide carbonique des carbonates de potasse et de baryte, et précipite les sels de deutoxide de cuivre, de deutoxide de mercure et d'oxide de plomb en s'emparant des oxides. Ces combinaisons ne tardent pas à se décomposer sous l'eau en sulfure de carbone et en sulfures métalliques. Le liquide oléagineux consiste par conséquent en sulfure de carbone et en gaz hydrogène sulfuré : d'après une analyse, le sulfure de carbone renferme deux fois autant de soufre que l'hydrogène sulfuré. On obtient également une combinaison de sulfure de carbone avec le sulfure de potassium en faisant dissoudre du sulfure de carbone dans une dissolution aqueuse de sulfure de potassium.

L'hydrogène sulfuré forme avec les sulfures de potassium, de barium et d'autres métaux, une autre espèce de combinaison qu'on doit ranger à plus juste titre parmi les sels. En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré par une dissolution de sulfure de potassium tant qu'elle en absorbe encore, et évaporant la dissolution, on obtient en cristaux cette combinaison, sur laquelle je reviendrai en traitant du sulfure de potassium. On se procure une dissolution concentrée d'hydrosulfate de sulfure de barium, en laissant refroidir une dissolution chaude de sulfure de barium, dont je rapporterai la préparation dans l'histoire du barium, et traitant la dissolution ainsi que les cristaux séparés jusqu'à refus par un courant d'hydrogène sulfuré. Dans ces combinaisons, la quantité du soufre du sulfure métallique équivaut à celle du soufre de l'hydrogène sulfuré.

L'acide hydrosulfocyanique se combine aussi d'une

manière semblable avec des sulfures métalliques. On obtient une combinaison de l'acide hydrosulfocyanique avec de l'hydrosulfate d'ammoniaque, en ajoutant 2/5 volume d'alcool et 1/6 volume de sulfure de carbone à 1 volume d'alcool saturé de gaz ammoniaque, laissant se prendre en cristaux la combinaison de sulfure de carbone avec de l'hydrosulfate d'ammoniaque, passant la liqueur superstagnante à travers un linge et la refroidissant dans de l'eau à 0° : il se sépare alors un corps cristallisé. En précipitant des sels métalliques avec la dissolution de ces cristaux, on obtient une combinaison d'acide hydrosulfocyanique avec des sulfures métalliques. Lorsqu'après avoir dissous la combinaison ammoniacale dans de l'eau, on y ajoute de l'acide hydrochlorique dilué et sur-le-champ beaucoup d'eau, il se précipite un corps oléagineux, qui est une combinaison d'acide hydrosulfocyanique et d'acide hydrosulfurique, et qui ne tarde pas à se décomposer.

Parmi ces combinaisons, il faut peut-être aussi en comprendre une qui est très-intéressante, qu'on appelle acide xanthique et qui s'obtient à l'état de combinaison avec la potasse en ajoutant du sulfure de carbone à une dissolution d'hydrate de potasse dans l'alcool, jusqu'à ce que la liqueur ait acquis une réaction neutre : on se procure facilement le sel de potasse en cristaux par voie d'évaporation. Les xanthates des alcalis et des terres alcalines sont très-solubles dans l'eau; ceux des autres oxides métalliques le sont peu. Lorsque dans un long vase on ajoute de l'acide hydrochlorique dilué à la dissolution du sel de potasse, et ensuite de l'eau quand la liqueur est devenue laiteuse, l'acide gagne le fond sous forme de liquide oléagineux. Il est insoluble dans l'eau,

dégage l'acide carbonique des carbonates, ne se laisse pas distiller et se décompose en général très facilement. La composition de l'acide n'a point encore été déterminée d'une manière exacte.

VI. ACIDE HYDROSULFOÉTHÉRIQUE.

Lorsqu'à une dissolution concentrée d'hydrosulfate de sulfure de barium (formé de 1 atome de barium, 2 atomes de soufre et 2 atomes d'hydrogène), on ajoute du sulfovinate de baryte (composé de 1 atome de barium, 2 atomes d'acide sulfurique et 2 atomes d'alcool (= 2. 2 C 6 H O)), en quantité un peu plus grande qu'il ne le faut pour que le contenu de l'une et de l'autre combinaison en soufre soit égal, et qu'on distille la liqueur, il passe en même temps que l'eau un liquide éthéré. Ce corps se forme par la réaction de l'alcool sur l'hydrogène sulfuré, tout le sulfure de barium étant décomposé et converti en sulfate de baryte neutre. Comme dans la distillation il se décompose un peu de sulfovinate de baryte sans que l'alcool puisse porter son action sur l'hydrogène sulfuré, qu'un peu d'hydrosulfate de sulfure de barium se décompose de la même manière, et que d'autres décompositions peuvent encore s'opérer, le liquide éthéré dont il s'agit contient encore des matières étrangères, entr'autres de l'hydrogène sulfuré. On le délivre presque entièrement de ces matières en l'agitant quelquefois avec de l'eau, qu'on renouvelle, le laissant séjourner quelque temps sur des fragmens de chlorure de calcium et le soumettant à la distillation jusqu'à ce que la température se soit élevée à 112°. On agite le liquide recueilli avec de l'hydrosulfoéthérate de

sulfure de mercure (voir ci-dessous), tant qu'il reste encore de l'hydrogène sulfuré, on distille de nouveau et on répète cette opération jusqu'à ce que le liquide passe à 60°. On l'obtient encore plus pur en traitant la combinaison mercurielle dépurée par l'hydrogène sulfuré de la même manière que le cyanure de mercure (p. 225). L'acide hydrosulfoéthérique pur obtenu de cette manière a une odeur pénétrante, alliacée, une saveur douceâtre et une pesanteur spécifique de 0,842. Il ne se congèle pas encore à —22°; en contact avec l'eau, il bout entre 61 et 63°. Il se dissout en toute proportion dans l'alcool et l'éther, et n'est que très peu soluble dans l'eau.

En général, les oxides métalliques, les chlorures métalliques, etc., qui sont décomposés par l'hydrogène sulfuré, le sont aussi sans difficulté par cet acide, en produisant de l'eau et des hydrosulfoéthérates de sulfures métalliques. Il agit d'une manière instantanée et très violente sur le deutoxide de mercure, ainsi que sur l'oxide d'or et sur d'autres oxides de cette classe. La combinaison mercurielle est incolore, fusible entre 85 et 87°, et onctueuse au toucher. Une analyse exacte faite sur cette combinaison a prouvé qu'elle est composée, en 100 parties, de

mercure,	62,163 =	1 atome,
soufre,	19,758 =	2 atomes,
carbone,	15,015 =	4 »
hydrogène,	3,064 =	10 »

Cette combinaison, résultant de la décomposition du deutoxide de mercure par l'hydracide, phénomène dans lequel 2 atomes d'hydrogène se sont portés sur 1 atome d'oxigène du deutoxide de mercure, il s'ensuit que l'a-

cide est composé de 2 atomes de soufre, 4 atomes de carbone, 12 atomes d'hydrogène, ou de 4 volumes de gaz oléfiant, si l'on admet qu'il y en ait, et 4 volumes de gaz hydrogène sulfuré. Dans la formation de cet acide, 2 volumes d'oxigène se sont donc dégagés de 4 volumes d'hydrogène de l'alcool, et l'hydrogène carboné s'est combiné tant avec l'hydrogène sulfuré du sulfure de barium, qu'avec celui que le sulfure de barium a produit en se décomposant.

Lorsqu'on décompose du sulfure de barium au moyen du sulfovinate de baryte, il se forme du sulfate de baryte et un liquide éthéré, composé de plusieurs substances. L'une d'elles est très probablement une combinaison contenant, sur la même quantité de gaz hydrogène carboné, seulement moitié autant d'hydrogène sulfuré que l'acide hydrosulfoéthérique, et formant cet acide avec l'hydrogène sulfuré de la même manière que le fluorure de silicium et l'acide hydrofluorique constituent ensemble l'acide silicicospathique. En comparant cet acide avec ceux qui précèdent et avec ceux qui suivent immédiatement, on voit le mieux de quelle manière on peut l'envisager. L'auteur de la découverte de cet acide lui a donné le nom de *mercaptan* (mercurium captans).

B. OXACIDES COMBINÉS INTIMEMENT AVEC UNE AUTRE SUBSTANCE.

I. ACIDE SULFONAPHTHALIQUE.

L'acide sulfonaphthalique s'obtient en faisant chauffer ensemble 7 parties de naphthaline (page 136, t. 1), et 5,2 parties d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce

que la masse soit devenue liquide. Lorsqu'on ajoute de l'eau, la combinaison s'y dissout avec de l'acide sulfurique non altéré, et une portion de la naphthaline se précipite. L'acide sulfurique restant n'a pu agir sur cette partie, attendu qu'il s'est approprié l'eau devenue libre par la formation de l'acide sulfonaphthalique, lequel en contient seulement moitié autant que n'en renfermait l'acide sulfurique qui entre dans sa composition. Sature-t-on la dissolution acide avec du carbonate de baryte, l'acide sulfurique, qui forme avec la baryte un sel insoluble, se précipite, et la dissolution contient la combinaison produite saturée de baryte. Cette dissolution fournit deux sels de baryte, qu'on peut facilement dissocier par la cristallisation, l'un étant beaucoup plus soluble que l'autre.

En précipitant la baryte avec la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire et évaporant la liqueur sous la pompe pneumatique, on obtient l'acide du sel de baryte très soluble sous la forme d'une masse cristalline, incolore et inodore. Il fond à 100°; chauffé plus fortement, il abandonne un peu d'acide sulfurique et d'eau; élevé à une température rouge naissante, il commence à se décomposer. Après le refroidissement de la masse échauffée jusqu'à ce point, on peut même en extraire encore de l'acide sulfonaphthalique non décomposé; ce qui prouve que c'est de l'acide sulfurique et non de l'acide hyposulfurique qui, dans l'acide en question, est combiné avec du carbone et de l'hydrogène. D'après une analyse, l'acide est composé de telle manière, qu'une moitié de l'acide sulfurique constitue avec de l'eau l'acide sulfurique hydraté ordinaire, et que l'autre moitié se trouve combinée avec de la

naphthaline sans altération, et cela dans un tel rapport que, sur 3 volumes d'oxigène à l'acide sulfurique, il y ait 20 volumes de vapeur de carbone ou 16 volumes d'hydrogène à la naphthaline. Un volume de vapeur de naphthaline étant formé de 5 volumes de carbone et de 4 volumes d'hydrogène, sur 3 volumes de gaz oxigène, l'acide contient 4 volumes de vapeur de naphthaline. 100 parties résultent par conséquent de

acide sulfuriq. hydraté 22,795 = { 18,605 acide sulfurique. 4,19 eau;

sulfate de naphthaline 77,205 = { 18,605 ac. sulfuriq. 58,60 naphthaline { 56,75 carbone. 1,85 hydrogène.

L'acide sulfonaphthalique se combine avec les bases dans le même rapport que le sulfate acide de potasse; l'oxigène de la base est à celui de la totalité de l'acide sulfurique comme 1:6. Les sels de cet acide sont tous solubles dans l'eau, la plupart le sont aussi dans l'alcool; ils cristallisent presque tous. Par l'évaporation spontanée, le sel de baryte peut s'obtenir cristallisé en aiguilles: il n'éprouve pas d'altération à l'air et ne renferme point d'eau de cristallisation. Le sel de baryte, qui est peu soluble et dont on n'obtient qu'une petite quantité comparativement à l'autre, réclame encore un examen plus spécial.

II. ACIDE SULFOBENZIQUE.

La manière la plus facile d'obtenir l'acide sulfobenzique consiste à ajouter jusqu'à refus de la benzine à de l'huile de vitriol fumant ordinaire, contenu dans un flacon qu'on agite continuellement : la combinaison

donnant lieu à un développement de chaleur, pendant qu'on ajoute la benzine, on laisse de temps à autre refroidir le flacon. En dissolvant l'acide dans de l'eau, il se sépare une très petite quantité d'une substance particulière, qu'on a désignée sous le nom de *sulfobenzide* (= 12 C 10 H 1 S 2 O), en raison de sa composition; comme elle est presque entièrement insoluble dans l'eau, on l'enlève par la filtration. On sature l'acide avec du carbonate de baryte et on précipite la dissolution filtrée avec la quantité strictement nécessaire de sulfate de deutoxide de cuivre, le sulfobenzate de baryte ne pouvant être obtenu qu'en croûtes cristallines. On fait évaporer le sel de cuivre jusqu'à ce qu'il commence à se prendre en cristaux : on l'obtient en beaux et grands cristaux. Les sulfobenzates d'oxide de zinc, de protoxide de fer, d'oxide d'argent, de potasse, de soude, d'ammoniaque et de plusieurs autres bases, cristallisent très bien. On peut décomposer le sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré : l'acide évaporé jusqu'en consistance sirupeuse, forme un résidu cristallin qui se décompose à une chaleur plus forte. Les sulfobenzates supportent une température considérable avant de se décomposer : on peut élever le sulfobenzate de deutoxide de cuivre jusqu'à 200°, sans que sa dissolution aqueuse soit troublée par les sels de baryte.

On a déterminé la composition de l'acide et des sels en analysant le sel de cuivre dont on a trouvé le contenu en deutoxide de cuivre par la précipitation au moyen de la potasse, le contenu en carbone et en hydrogène par la combustion avec du deutoxide de cuivre et le contenu en soufre par la calcination d'un mélange de 1 partie de sel, 20 parties de carbonate de soude et

10 parties de nitrate de même base et par la précipitation de l'acide sulfurique produit au moyen de la baryte. En vertu de cette analyse 100 parties du sel contiennent

38,57	carbone	= 12 C
2,62	hydrogène	= 10 H
16,94	soufre	= 2 S
21,03	oxigène	= 5 O
20,84	deutoxide de cuivre	= 1 Cu + 1 O.

Le sel de deutoxide de cuivre ainsi que les autres sels ayant été obtenus par la décomposition du sel neutre de baryte au moyen de la dissolution des sulfates cristallisés, on peut déduire de cette analyse la composition de tous les sulfo-benzates.

L'acide consiste donc en benzine (12 C 12 H) et en acide sulfurique (2 S 6 O), de la combinaison desquels corps 2 H + 1 O se sont séparés à l'état d'eau.

III. ACIDE CARBOBENZIQUE, ACIDE BENZOÏQUE.

L'acide benzoïque se rencontre tout formé dans la résine benjoin, d'où lui vient son nom, dans la vanille, dans les baumes du Pérou et de Tolu, dans le sang de dragon, dans la canelle et d'autres substances végétales. Il se forme aussi par l'action de l'air sur l'huile d'amandes amères, sur l'huile de canelle, par l'oxidation des huiles de fenouil et d'anis au moyen de l'acide nitrique; enfin par la distillation de la graisse et du suif. Il est plus avantageux de le retirer du benjoin. L'acide y étant enveloppé de la résine, et la poudre de celle-ci fondant aisément par la digestion, on forme avec 16 parties de résine, 3 1/2 parties de carbonate de soude

et un peu d'eau une bouillie claire qu'on laisse digérer pendant plusieurs heures, en remuant sans cesse et ayant la précaution d'empêcher que la résine ne fonde. On décompose le benzoate de soude par l'acide sulfurique. D'après une autre méthode on fait dissoudre le benjoin dans 3 parties d'alcool à 75 pour cent, et, en remuant sans relâche, on sature la dissolution avec du carbonate de soude qu'on a dissous dans 8 parties d'eau et auquel on a ajouté 2 parties d'esprit-de-vin. On sépare l'esprit-de-vin par la distillation et on décante la dissolution du benzoate de soude de dessus la résine déposée, pour précipiter l'acide benzoïque au moyen de l'acide sulfurique. Par la première méthode on retire 12 pour cent et par la seconde 18 pour cent d'acide benzoïque du benjoin.

L'acide benzoïque est soluble dans 200 parties d'eau froide et dans 30 parties d'eau chaude; par le refroidissement la dissolution faite à chaud se prend en une masse formée d'aiguilles minces. L'acide nitrique est sans action sur l'acide benzoïque : par la digestion dans l'acide nitrique, qui décompose les matières étrangères, et par une nouvelle cristallisation il est facile d'obtenir l'acide benzoïque à l'état de pureté. On peut se le procurer en grands cristaux en laissant du benzoate neutre d'ammoniaque s'épavorer à l'air.

A 120° ½ l'acide benzoïque fond comme de la graisse, et forme une masse rayonnée en refroidissant. Il entre en ébullition à 239°, se distille sans altération et se dépose en aiguilles fines et flexibles contre les parties les moins échauffées du vaisseau. Dans cette opération il ne s'en décompose qu'une petite quantité. On peut aussi retirer l'acide du benjoin d'une manière directe par la

sublimation. Le mieux est d'échauffer à cet effet le benjoin au moyen d'une lampe à esprit-de-vin dans une capsule de porcelaine au-dessus de laquelle on place un cornet de papier; cependant la récolte n'est que très minime.

L'acide benzoïque est incolore, il exhale une odeur particulière et donne une saveur aigrelette. Il n'éprouve pas d'altération à l'air, et ne se combine pas chimiquement avec l'eau.

100 parties de l'acide distillé contiennent

14 vol. vapeur de carbone, 12 vol. gaz hydrogène, 4 vol. gaz oxigène.

Sa capacité de saturation s'élève au tiers de son contenu en oxigène, savoir à 6,64; il n'a qu'une très faible affinité pour les bases. On obtient le sel d'argent en feuilles cristallines en précipitant du benzoate neutre d'ammoniaque au moyen du nitrate d'oxide d'argent; on se procure le sel de potasse sous la même forme en ajoutant de l'acide benzoïque à une dissolution de potasse dans l'alcool anhydre. Il ne forme pas un seul sel intéressant, de sorte qu'en traitant des bases, je n'aurai à relater aucune de ses combinaisons.

Uni à l'oxide d'argent ou au deutoxide de cuivre, il se dépouille de 1 O + 2 H à l'état d'eau, comme cela s'observe pour les sulfobenzates, et en général l'acide carbonique est à l'égard de cet acide ce que l'acide sulfurique est à l'égard de l'acide sulfobenzique.

Distillé avec un excès de base, par exemple avec le triple de son poids de chaux, il se décompose en acide carbonique, qui se combine avec la chaux, et en benzine, qui se dégage. Cette décomposition se fait d'une ma-

nière si complète, qu'on obtient la benzine à l'état de pureté parfaite et que le résidu, dans la cornue, n'est nullement coloré, si l'on s'est servi d'acide benzoïque pur.

La pesanteur spécifique de la vapeur d'acide benzoïque est de 4,26.

1 v. de vap. d'ac. benzoïque (4,2623) = { 1 vol. vap. de benzine = 2,7378. / 1 v. gaz acide carbonique = 1,5245.

IV. ACIDE SULFOALCOOLIQUE, ACIDE SULFOVINIQUE.

On obtient cet acide en ajoutant peu à peu 2 parties d'acide sulfurique concentré à 1 partie d'alcool absolu : on sature l'acide avec du carbonate de baryte. L'acide sulfurique non altéré forme avec la baryte un sel insoluble, l'acide sulfoalcoolique donne avec la même base un sel soluble. On précipite la dissolution de ce sel par la quantité strictement nécessaire d'acide sulfurique. En faisant évaporer la dissolution de l'acide sous la pompe pneumatique, on peut la concentrer jusqu'à ce qu'elle ait atteint la densité de 1,319. Dans cet état l'acide est oléagineux, incolore et doué d'une saveur aigre très forte. Cherche-t-on à le concentrer davantage, il se décompose ; par l'ébullition ce phénomène s'opère même avec l'acide dilué.

D'après l'analyse qu'on en a faite, l'acide est composé de manière que la moitié de l'acide sulfurique se trouve unie à de l'eau et l'autre moitié à de l'alcool, et cela dans un tel rapport, que sur 3 volumes d'oxigène à l'acide il y ait 4 volumes de vapeur d'alcool. Il est par conséquent composé dans les mêmes rapports que l'acide sulfonaphthalique. Il se forme comme l'acide sulfonaphtha-

lique : une portion de l'acide sulfurique s'empare de l'eau abandonnée par la portion qui se combine avec l'alcool, et ne peut plus agir sur l'alcool dans cet état dilué. Il se combine aussi avec les bases dans les mêmes proportions que l'acide sulfonaphthalique : l'oxigène de la base est, dans les sels, à l'oxigène de tout le contenu en acide sulfurique comme 1 : 6.

Les sulfoalcoolates sont tous sans exception solubles dans l'eau, la plupart le sont aussi dans l'alcool. Les sels de potasse et de baryte donnent de beaux et volumineux cristaux. Le plus grand nombre des sels peuvent cristalliser. Par la caléfaction ces sels se décomposent; une température inférieure au point d'ébullition de l'eau opère déjà cet effet sur le sel de baryte.

Fait-on passer un courant de chlore par une dissolution d'hyposulfate de baryte, il se forme du sulfate de baryte. Or, un traitement pareil n'altère pas le sulfoalcoolate de baryte, ce qui prouve que l'acide sulfoalcoolique ne contient point d'acide hyposulfurique.

V. ACIDE SULFOÉTHÉRIQUE.

Lorsqu'on verse avec précaution et goutte à goutte de l'éther ou de l'alcool absolu sur de l'acide sulfurique anhydre, il se forme de l'acide sulfurique hydraté et un acide particulier, et en outre de l'huile de vin pesante, si c'est l'éther dont on s'est servi. On obtient en cristaux et à l'état de pureté le sel que cet acide forme avec la baryte, comme on se procure les sels que donnent avec la même base les acides dont il vient d'être question, si ce n'est qu'il faut en outre traiter la dissolution concentrée par l'évaporation au moyen de l'alcool anhydre, dans lequel

le sel est insoluble. On peut élever jusqu'à 200° la température du sel de baryte sans le décomposer. En l'analysant de la même manière que les sels susmentionnés, on a trouvé qu'il contient sur 100 parties,

sulfate de baryte 1 BA 1 O + 1 S 3 O = 41,29
sulfate d'éther 4 C 10 HO + 1 S 3 O = 58,74

L'acide s'obtient en précipitant la baryte de la dissolution du sel par l'acide sulfurique ; on peut le réduire en consistance de sirop sous la pompe pneumatique.

Lorsqu'au contraire on dirige de l'acide sulfurique anhydre dans de l'alcool absolu ou dans de l'éther, et qu'on sature l'acide avec de la baryte, on obtient un sel moins soluble dans l'alcool que le précédent. L'acide de ce sel se décompose très facilement, alors surtout qu'il est séparé de la base : de l'acide sulfurique, l'acide susmentionné et d'autres produits non encore déterminés se forment. On n'a pu encore trouver de différence entre sa composition et celle de l'acide précédent ; peut-être aussi n'est-il qu'un acide sulfoéthérique impur.

VI. ACIDE PHOSPHOVINIQUE.

En mêlant parties égales d'alcool anhydre et d'acide phosphorique assez concentré pour couler difficilement, maintenant la liqueur quelques minutes à 80°, l'étendant le lendemain de huit fois son poids d'eau, la saturant avec du carbonate de baryte et la filtrant après l'avoir fait bouillir quelque temps pour dissiper l'alcool en excès et l'avoir laissée refroidir jusqu'à 70°, on obtient par le refroidissement de la dissolution du phosphovinate de baryte en cristaux. 100 parties d'eau dissolvent 9,3 parties de sel à 40° ; à cette température la solubilité

u sel est à son maximum. Dans l'alcool et dans l'éther est insoluble. On peut l'échauffer presqu'au rouge sans u'il se décompose; il ne perd que de l'eau de cristallisa-on. A la température rouge il se décompose en donnant peine des traces d'alcool et d'éther; il se comporte sous e rapport à la manière du sulfoéthérate de baryte. Les els d'argent, de mercure, de plomb et de potasse qui sont eu solubles peuvent s'obtenir en précipitant le sel de aryte dissous par les dissolutions des sulfates de ces ases. La composition de l'acide phosphovinique a été éterminée par deux analyses du sel de baryte anhydre: 'après l'une ce sel est formé d'acide phosphorique, d'al-ool et de baryte $(2\,Ba\,2\,O + 2\,P\,5\,O + 2.\,2\,C\,6\,H\,O)$, t d'après l'autre il contient de l'acide phosphorique, de éther et de la baryte $(2\,Ba\,2\,O + 2\,P\,5\,O + 4\,C\,10\,H\,O)$.

On obtient l'acide phosphovinique par la décompo-ition du phosphovinate de baryte au moyen de l'acide ulfurique; en le faisant évaporer sous la machine pneu-natique on peut le réduire en consistance de sirop; de etits cristaux se forment dans une dissolution concen-rée. Dissous dans l'eau, on peut le faire bouillir sans u'il se décompose. Par la caléfaction l'acide concentré lonne d'abord de l'alcool et de l'éther, ensuite de l'hydro-gène carboné, et il reste du charbon et de l'acide phos-phorique. La quantité de l'acide phosphovinique pro-luit ne diffère pas sensiblement soit qu'on mêle parties égales d'acide phosphorique concentré et d'alcool à une basse température, soit qu'on échauffe le mélange jus-qu'au point d'ébullition.

VII. ACIDE OXALÉTHÉRIQUE.

Lorsqu'on dissout de l'éther oxalique dans de l'alcool anhydre et qu'on y ajoute assez d'hydrate de potasse en dissolution dans de l'alcool anhydre pour saturer de potasse la moitié de l'acide oxalique, il se précipite de la dissolution, en paillettes cristallines, un sel qui est presque entièrement insoluble dans de l'alcool anhydre. Par la filtration et l'ablution au moyen de l'alcool anhydre on l'obtient à l'état de pureté. Très soluble dans l'eau, il ne cristallise que difficilement de la dissolution dans ce menstrue. Lorsqu'on ajoute un excès de potasse ou d'autres oxibases énergiques à de l'éther oxalique et à des oxaléthérates, il se forme un oxalate et de l'alcool. Le sel de potasse peut supporter une température de 100° sans se décomposer. La composition du sel a été trouvée en combinant avec de la chaux l'acide oxalique produit par la décomposition et en déterminant la potasse au moyen du carbonate de potasse obtenu par la calcination du sel. Il résulte de cette analyse que le sel est formé d'éther oxalique et d'oxalate de potasse (4 C 10 HO + 2 C 3 O + KO + 2 C 3 O) sans eau de cristallisation.

Si l'on fait dissoudre ce sel dans de l'alcool, auquel on a ajouté assez d'eau pour qu'il le dissolve abondamment, on peut séparer d'abord, par la filtration, l'oxalate de potasse qui y est mêlé et qui ne se dissout pas comme l'oxaléthérate dans l'alcool dilué, et précipiter ensuite la potasse, à l'état de sulfate de potasse, au moyen de l'acide sulfurique. On peut ajouter du carbonate de baryte ou de chaux à la dissolution de l'acide étendue d'eau, et en extraire des oxaléthérates, lesquels, si l'on

fait évaporer leurs dissolutions au bain marie, se cristal-
lisent de la liqueur sirupeuse. On peut décomposer le sel
le baryte par l'acide sulfurique et séparer ainsi l'acide
ı l'état de pureté. Si l'on cherche à combiner l'acide avec
l'autres bases, par exemple avec le deutoxide de cuivre,
l se décompose et forme de l'oxalate de deutoxide de
cuivre. Une décomposition semblable s'opère lorsqu'à
le l'oxalvinate de potasse on ajoute différens sels métal-
iques dissous, par exemple les sulfates de deutoxide de
cuivre, de protoxide de manganèse, de protoxide de co-
balt, de protoxide de zinc ou l'acétate d'oxide de plomb,
qu'on échauffe les dissolutions et qu'on les laisse reposer
quelque temps. Il se forme également de l'oxalate de
chaux quand on fait bouillir une dissolution d'oxalvi-
nate de potasse et de muriate de chaux. Cherche-t-on à
concentrer la dissolution de l'acide oxaléthérique en la
faisant évaporer soit dans le bain marie, soit sous la
pompe pneumatique, elle se décompose, et quand la
totalité de l'eau s'est évaporée, il reste de l'acide oxalique
pur en cristaux, de manière qu'en y ajoutant du carbo-
nate de chaux on n'obtient plus de sel soluble.

VIII. ACIDE SULFOBENZOÏQUE.

L'acide nitrique concentré, l'acide sulfurique d'une
densité de 1,85 et plusieurs autres acides concentrés
dissolvent aisément l'acide benzoïque qui se sépare de
nouveau en majeure partie lorsqu'on vient à étendre la
dissolution d'eau. Ajoute-t-on au contraire de l'acide
benzoïque à de l'acide sulfurique anhydre, il s'y com-
bine avec dégagement de chaleur, en produisant une
masse visqueuse et transparente qui résulte de ce qu'il se

18

forme de l'acide sulfurique d'une densité de 1,85 et une combinaison particulière. Si l'on a ajouté un excès d'acide benzoïque, il se sépare de cet acide, quand on fait dissoudre la masse visqueuse. Saturé avec du carbonate de baryte, le nouvel acide reste combiné avec de la baryte dans la dissolution. Lorsqu'à la liqueur filtrée on ajoute de l'acide hydrochlorique, il se sépare, en beaux cristaux, une combinaison de la baryte avec l'acide, laquelle, étant beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide qui en dissout $1/20$ de son poids, peut s'obtenir à l'état de pureté au moyen d'une nouvelle cristallisation.

Ces cristaux réagissent à la manière des acides et n'éprouvent point d'altération à l'air; traités par de l'acide nitrique fumant ou par d'autres substances oxidantes qui décomposent, par exemple les sulfoalcoolates, ils n'abandonnent pas l'acide sulfurique, comme on pouvait aussi s'y attendre, sachant que ces substances n'oxident non plus ni les benzoates ni l'acide benzoïque. Pour l'analyse de l'acide on s'est servi du sel de baryte qu'on peut dépouiller de son eau à 200°, température à laquelle il ne se décompose pas. Analysé d'après la méthode suivie pour le sulfobenzate de deutoxide de cuivre, il a été trouvé contenir, sur 100 parties,

28,29	baryte	= Ba O
29,64	acide sulfurique	= 2 S 3 O
31,34	carbone	= 14 C
1,84	hydrogène	= 10 H
8,87	oxigène	= 3 O.

Cette combinaison résulte par conséquent de l'union de 1 atome d'acide benzoïque (benzine 12 C + 12 H + acide carbonique 2 C 4 O) avec 2 atomes d'acide sulfu-

ique et un atome de base, d'où 2 H 1 O se sont séparés l'état d'eau.

On peut aisément se procurer une dissolution pure de acide en précipitant avec soin la baryte de la dissolu-on du sel de cette basse; on peut la faire bouillir, l'é-aporer et l'échauffer à 150° et au-delà sans qu'elle se écompose. L'acide chaud se prend par le refroidisse-ent en une masse cristalline. Exposé à l'air humide, attire de l'eau et se liquéfie complètement. Dans l'air c il abandonne de nouveau l'eau et se dessèche en ne masse solide et cristallisée.

On peut unir l'acide en deux proportions aux bases: deuxième combinaison avec la baryte s'obtient en sa-urant avec du carbonate de baryte celle dont il vient être question. Elle est très soluble dans l'eau et a une éaction neutre. En laissant sa dissolution concentrée évaporer à l'air, on l'obtient en cristaux dont la forme st difficile à déterminer et qui ne s'altèrent point à air. Sur la même quantité d'acide ce sel contient deux is autant de base que celui à réaction acide.

Toutes les bases forment avec cet acide deux séries e sels qui s'obtiennent l'une en saturant le sel de ba-yte à réaction neutre et l'autre en saturant le sel à réac-on acide au moyen d'un sulfate soluble. Les combinai-ons avec la chaux, la strontiane, l'oxide de plomb se orment directement en unissant la base à l'acide pur. es sels acides de potasse, de soude, de protoxide de er, d'oxide de cobalt, de deutoxide de cuivre, d'oxide e zinc, de magnésie et d'autres bases donnent de beaux ristaux. Le sel acide de potasse s'effleurit, et le sel de otasse à réaction neutre se liquéfie à l'air humide: ans l'air sec on l'obtient en beaux cristaux.

L'affinité de l'acide sulfobenzoïque pour les bases est tellement grande qu'il décompose le nitrate de baryte et le chlorure de barium en éliminant les acides nitrique et hydrochlorique et produisant le sel acide.

Cet acide marche de pair avec les acides végétaux les plus importans, par exemple avec l'acide tartrique, quant à l'énergie de l'affinité et le nombre des sels qu'il forme.

IX. ACIDE SULFAMIGDALIQUE *. X. ACIDE SULFOLIGNIQUE (ACIDE DU LIGNEUX OU ACIDE VÉGÉTO-SULFURIQUE.)

En ajoutant de l'huile d'amandes amères à de l'acide sulfurique anhydre, on obtient un liquide brun et il se développe un peu d'acide sulfureux. Par la saturation de l'acide avec du carbonate de baryte, il se forme un sel de baryte soluble qui, décomposé au moyen du sulfate d'oxide de zinc ou du sulfate de magnésie, donne un sel cristallisable de magnésie ou de zinc et une combinaison très soluble et incristallisable. On obtient l'acide sulfolignique, en arrosant d'acide sulfurique la fibrine végétale, savoir la substance pure du bois, ou bien des chiffons. L'un et l'autre acide, ainsi que plusieurs autres qu'on découvrira certainement encore, méritent d'être examinés d'une manière plus spéciale.

IX. ACIDE URIQUE.

Comme premier principe constituant de l'urine des animaux des classes inférieures, l'acide urique est une substance très importante pour la chimie animale. Il se

* Bittermandelschwefelsaeure.

ouve aussi dans l'urine humaine, mais seulement en ·ès petite quantité; les autres animaux mammifères en ·oduisent rarement. On peut l'extraire du sédiment qui forme dans l'urine humaine pendant qu'elle se refroi- t et qui contient de l'acide urique libre; on le prépare ıssi au moyen de quelques calculs urinaires dont il rme la masse principale. Mais la méthode la plus avan- geuse consiste à le retirer des excrémens de choucas d'autres oiseaux, qu'on peut souvent se procurer en ande quantité dans les endroits où se tiennent ces oi- ıux, par exemple dans les clochers, ou bien des excré- ens de grands serpens que les gens qui voyagent avec s animaux ont coutume de recueillir. Ces excrémens nt-ils restés pendant long-temps exposés à l'air, ils ne nsistent presque plus qu'en urate acide d'ammoniaque, ırs autres parties s'étant détruites. C'est ainsi que ns différentes îles de la mer du Sud habitées par des seaux de mer il s'est formé une couche épaisse d'u te acide d'ammoniaque impur, qui porte le nom de *ano.*

Pour obtenir l'acide urique à l'état de pureté, on fait uillir le sel ammoniacal impur avec de l'alcool, et on traite par l'eau froide jusqu'à ce que celle-ci cesse de teindre. Alors on verse dessus de l'eau bouillante et y ajoute peu à peu, avec l'attention de remuer sans sse, précisément autant de lessive de potasse caustique 'il en faut pour dissoudre l'acide urique. De la liqueur aude, qu'on filtre promptement, se précipite, par le froidissement, de l'urate de potasse très pur, qu'on re, qu'on lave avec de l'eau froide et qu'on exprime. ı fait dissoudre ce sel dans l'eau bouillante et on verse dissolution chaude dans de l'acide hydrochlorique:

le précipité qui se forme par là est d'abord gélatineux, mais il ne tarde pas à se convertir en petites paillettes brillantes, qu'on épuise plusieurs fois par l'ébullition avec de l'acide hydrochlorique dilué et qu'on lave ensuite bien avec de l'eau.

L'acide urique n'a ni saveur ni odeur; il rougit le papier de tournesol humide. Pour se dissoudre il exige plus de 1000 parties d'eau froide et un peu moins d'eau bouillante. Insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Traité à la distillation, il se décompose : s'il a été bien desséché, il ne donne pas de produit liquide, de l'acide hydrocyanique se développe en grande quantité, et il se forme un sublimé qui est d'abord mou mais qui durcit bientôt. Ce sublimé consiste en urée qui résulte probablement de l'acide cyanique et de l'ammoniaque développés simultanément lors de la décomposition de l'acide urique. Lorsqu'on échauffe ce sublimé pendant ou après la distillation, il se transforme en acide cyanurique et en ammoniaque. Par conséquent, suivant la manière dont on conduit la distillation, on peut obtenir de l'acide hydrocyanique, de l'ammoniaque et de l'urée, ou de l'acide hydrocyanique, de l'ammoniaque et de l'acide cyanurique. Dans la cornue il reste du charbon.

Échauffé dans du gaz chlore sec, l'acide urique également sec disparaît, ne laissant qu'un léger résidu charbonneux : de l'acide hydrochlorique et de l'acide cyanique se forment. A la température ordinaire il ne s'altère pas dans le gaz chlore; mais s'il est à l'état humide il se gonfle, dégage, en se bousoufflant, de l'acide carbonique et de l'acide cyanique et devient complètement soluble dans l'eau. La dissolution contient de l'acide hydrochlorique, de l'ammoniaque et de l'acide oxalique.

100 parties d'acide urique contiennent

36,00 part. carbone, 2,36 part. hydrogène, 33,37 part. azote, 28,27 part. oxig.

ou bien

5 v. vap. de carbone, 4 v. gaz hydrogène, 4 v. gaz azote, 3 v. gaz oxigène.

L'acide urique n'a qu'une faible affinité pour les bases ; ses sels sont pulvérulens et peu solubles. L'urate de potasse ne se dissout que dans 480 parties d'eau froide ; l'eau chaude en dissout davantage. Les sels de soude et d'ammoniaque ressemblent au sel de potasse, la masse terreuse des concrétions arthritiques consiste en urate de soude.

XII. ACIDE PURPURIQUE.

Lorsqu'on verse sur de l'acide urique pur de l'acide nitrique étendu de 5 à 6 parties d'eau et qu'on chauffe légèrement le tout, l'acide urique se dissout avec une faible effervescence, tandis qu'il se développe du gaz deutoxide d'azote et de l'acide carbonique. La dissolution contient un acide particulier, une substance organique qui devient rouge en certaines circonstances, de l'urée et un peu d'acide oxalique. Si l'on évapore la liqueur avec précaution, elle devient d'un beau rouge en se desséchant ; si on la sature avec de l'ammoniaque, le même effet se produit. On tire parti de cette action de l'acide urique sur l'acide nitrique pour reconnaître les moindres traces d'acide urique dans des substances animales liquides ou solides. La couleur est détruite par la digestion avec du charbon animal, par des acides libres, particulièrement par les hydracides et par les alcalis. Si l'on sature la liqueur acide par de l'ammoniaque, et

qu'on l'évapore à une douce chaleur, il s'en sépare du purpurate d'ammoniaque en cristaux rouges; en mêlant ce sel avec de la potasse, l'échauffant doucement avec elle jusqu'à ce que l'ammoniaque se dégage, ce qui détruit la couleur rouge, et ajoutant de l'acide sulfurique dilué, on obtient l'acide purpurique dépouillé de couleur. Il n'est soluble que dans 1000 parties d'eau chaude. Incolore et inodore. Il ne rougit que faiblement le papier de tournesol. Échauffé il se décompose. L'acide nitrique le transforme en acide oxalique. L'acide sulfurique concentré le dissout; l'eau le précipite de cette dissolution. Les purpurates alcalins sont très peu solubles dans l'eau, le sel de potasse l'est dans 1000 parties, celui de soude dans 30000 parties et le sel d'ammoniaque dans 1500 parties. L'acide purpurique se dissout dans l'acide nitrique sans donner lieu à un développement de gaz. Par l'évaporation de la dissolution il se cristallise une combinaison d'acide purpurique et d'acide nitrique. En faisant chauffer cette combinaison ou l'acide purpurique avec un excès d'acide nitrique, on obtient une combinaison d'acide oxalique et d'acide purpurique en beaux cristaux.

Le sédiment rouge (sedimentum latericium) des *urines ardentes* a été décrit autrefois comme un acide particulier, auquel on a donné le nom d'*acide rosacique;* il paraît n'être que de l'acide urique coloré. Un autre acide, qui est connu sous le nom d'*acide érythrique*, et qu'on obtient en traitant l'acide urique par l'acide nitrique, n'est, à ce qu'il paraît, que de l'acide oxalique impur. L'*acide urique suroxigéné* qu'on obtient en dissolvant l'acide urique à la température de l'ébullition dans un peu plus de 2 parties d'acide nitrique

concentré étendues d'un égal poids d'eau, n'est probablement qu'une combinaison d'acide purpurique et d'acide oxalique. Du reste, ces substances méritent encore un examen plus approfondi.

XIII. ACIDE URO-BENZOÏQUE (HIPPURIQUE). XIV. ACIDE ALLANTOÏQUE. XV. ACIDE CHOLIQUE.

L'acide uro-benzoïque se rencontre dans l'urine des animaux herbivores à l'état de combinaison avec la soude. En évaporant l'urine du cheval jusqu'à un dixième, et la mêlant avec de l'acide hydrochlorique, on obtient après quelque temps un précipité brun-jaunâtre et cristallin; en le dissolvant dans un lait de chaux (mélange de chaux et d'eau), ajoutant à la dissolution bouillante du chlorite de chaux, jusqu'à ce que l'odeur urineuse soit dissipée, faisant digérer cette dissolution avec du charbon animal, la filtrant encore chaude et la mêlant avec de l'acide muriatique, on en retire par le refroidissement l'acide uro-benzoïque cristallisé en aiguilles incolores.

A la température ordinaire, cet acide n'est soluble que dans environ 400 parties d'eau; mais l'eau bouillante et l'alcool le dissolvent beaucoup plus facilement. Par le refroidissement ou par l'évaporation de sa dissolution, on l'obtient facilement en cristaux bien formés et exempts d'eau. Il rougit fortement le papier de tournesol humide, mais il ne donne pas d'odeur acide. Soumis à l'action d'une douce chaleur, il fond, pour se prendre, par le refroidissement, en une masse cristalline; échauffé plus fortement, il se décompose. Il se sublime d'abord une masse cristalline composée d'acide benzoïque et de benzoate d'ammoniaque; ensuite il passe

un liquide qui se solidifie en refroidissant, qui est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque, et qui ressemble à une résine. Le résidu, dans la cornue, donne de l'acide hydrocyanique, lorsqu'on le chauffe au rouge, et laisse à la fin un charbon poreux. L'acide sulfurique dissout l'acide urique, et si on l'échauffe avec lui, ce dernier se décompose en développant de l'acide benzoïque.

100 parties d'acide uro-benzoïque contiennent

60,76 part. carbone, 4,92 part. hydrogène, 7,82 part. azote, 26,50 p. oxigène,

ou bien,

18 vol. vap. de carb., 18 vol. gaz hydrogène, 2 vol. gaz azote, 6 vol. gaz oxig.

Lorsqu'après avoir mêlé l'acide uro-benzoïque avec un excès de chaux, on échauffe le mélange peu à peu, jusqu'à ce qu'il se soit décomposé entièrement, il reste du carbonate de chaux exempt aussi bien de charbon que de cyanure de calcium, de la benzine et de l'ammoniaque peuvent être condensées dans le récipient, et il passe un mélange gazeux; la benzine n'est pas aussi pure que celle qu'on obtient en distillant de l'acide benzoïque avec de la chaux. Cette analyse ne permet pas de tirer une conclusion directe sur la composition de l'acide uro-benzoïque; en retranchant un atome de benzamide de l'acide uro-benzoïque, on obtient pour reste un atome d'acide citrique ou un atome d'acide malique (14 C 14 H 2 N 2 O + 4 C 4 H 4 O = 18 C 18 H 2 N 6 O).

Dans les uro-benzoates, l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 6; les uro-benzoates alcalins ne peuvent s'obtenir en cristaux bien achevés; ces sels ne cristallisent qu'en feuillets.

L'acide allantoïque, qui se sépare en cristaux quand on évapore le liquide allantoïque de la vache, et qu'on obtient par une nouvelle cristallisation à l'état incolore et transparent, est formé de 5 C 8 H 4 N 4 O; il n'est que très-peu soluble dans l'eau froide, dont il exige 400 parties pour se dissoudre; il rougit faiblement le papier de tournesol et n'a qu'une très légère affinité pour les bases.

L'acide cholique est un principe constituant de la bile. Peu soluble dans l'eau froide, d'une saveur douce, il rougit le tournesol et donne avec les bases des sels d'un goût sucré.

J'ai déjà mentionné précédemment (pag. 168, t. 1), l'acide asparmique, que sa composition place encore ici.

XVI. ACIDE NITROPICRIQUE. XVII. ACIDE INDIGOTIQUE.

Acide nitropicrique. Cet acide se forme lors du traitement de la plupart des substances animales par l'acide nitrique, si l'on emploie celui-ci en excès; on l'obtient le plus facilement au moyen de l'indigo. On traite à une douce chaleur 1 partie d'indigo par 8 à 9 parties d'acide nitrique, et quand l'action de cet acide a cessé, on chauffe la liqueur obtenue jusqu'à l'ébullition, en y ajoutant de l'acide nitrique tant qu'il se dégage encore du deutoxide d'azote. Alors, tout ce qui est décomposable par l'acide nitrique étant détruit, si on laisse refroidir la liqueur, l'acide nitropicrique se sépare en cristaux jaunes et brillans. Peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il a une saveur amère et intense

et une couleur jaune. Par l'action de la chaleur il fond et se sublime sans altération; échauffé rapidement dans l'air, il prend feu. Le chlore et l'acide nitrique ne lui font pas éprouver de changement; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, d'où l'eau le précipite sans altération. Les cristaux de l'acide sont anhydres; ils contiennent, en 100 parties,

31,3 part. de carbone, 1,3 p. d'hydrogène, 17,7 p. d'azote, 49,7 p. d'oxigène,

ou bien,

12 1/2 vol. vap. de carbone, 6 v. gaz hydrog., 6 v. gaz azote, 15 vol. gaz oxig.

Dans les nitropicrates neutres, l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 15 : 1; on les obtient presque tous en cristaux. Ceux-ci ont une couleur jaunâtre et un éclat marqué; échauffés rapidement, ils détonnent avec force. Le sel de potasse n'est soluble que dans 240 parties d'eau froide; mais il se dissout plus copieusement dans l'eau chaude; il est exempt d'eau. Les sels de chaux, de baryte, de magnésie, et de plusieurs autres bases sont très-solubles dans l'eau. Nul doute que cet acide ne consiste en acide nitrique et en un composé de carbone et d'hydrogène, qui contient peut-être 2 volumes de carbone et un volume d'hydrogène, et auquel on pourrait assigner le nom de *picrine*. L'acide nitropicrique est aussi connu sous les noms d'acide carbazotique et d'amer de Welter.

Acide indigotique. On l'obtient en ajoutant de l'indigo à un mélange bouillant de 1 partie d'acide nitrique fumant et 10 à 15 parties d'eau, jusqu'à ce que la portion d'indigo qu'on vient d'ajouter ne détermine plus d'effervescence. On filtre, la liqueur encore chaude, qui con-

tient de l'acide indigotique, et on enlève l'acide indigotique au marc qui reste sur le filtre en l'épuisant à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante. On laisse refroidir les dissolutions de l'acide indigotique, on exprime cet acide, qui se sépare alors, on le redissout dans l'eau bouillante, et après avoir décanté la dissolution de dessus le sédiment et avoir enlevé les gouttes oléagineuses qui viennent nager à la surface, on l'abandonne au refroidissement. On fait dissoudre dans l'eau l'acide indigotique qui s'est cristallisé, et l'on ajoute à la dissolution exactement autant de carbonate d'oxide de plomb qu'il en faut pour produire un sel de plomb neutre. On filtre la liqueur encore chaude, on la laisse refroidir, on la décante de dessus le dépôt qui se forme pendant le refroidissement, et on l'abandonne à elle-même : il se cristallise alors de l'indigotate d'oxide de plomb qu'on purifie par une nouvelle cristallisation pour le décomposer à chaud avec de l'acide sulfurique dilué. L'acide indigotique exige pour se dissoudre 1000 parties d'eau froide; mais il se dissout en toute proportion dans l'eau chaude. Il est très soluble dans l'alcool. Quand on le chauffe, il entre en fusion et se cristallise par le refroidissement. Soumis à l'action d'une chaleur plus forte, il se sublime sans éprouver de décomposition. Il ne rougit que faiblement le papier de tournesol et n'a qu'une légère saveur acide. A l'état de pureté, il est parfaitement blanc. Avec l'acide nitrique il donne d'abord de l'acide oxalique et de l'acide nitropicrique, et seulement de l'acide nitropicrique après une longue ébullition, qui détruit l'acide oxalique.

100 parties d'acide indigotique contiennent

48,09 part. de carbone, 2,61 p. d'hydrogène, 7,40 p. d'azote, 41,90 p. d'oxig.

ou bien,

22 1/2 vol. de vap. de carb., 6 v. de gaz hyd., 6 v. de gaz azote, 15 v. de g. oxig.

Des recherches ultérieures doivent montrer encore la manière dont il faut se représenter la composition de l'acide indigotique.

Il dégage l'acide carbonique des carbonates. Le sel de potasse est peu soluble dans l'alcool froid, mais il se dissout aisément dans ce véhicule à chaud. Les indigotates de soude, d'ammoniaque, de chaux et de plusieurs autres bases sont très solubles dans l'eau. L'action de la chaleur ne fait point détoner les sels, ils se consument lentement. Leur couleur est le jaune ou le rouge.

Un examen plus approfondi doit nous apprendre encore la connexion de cet acide avec deux autres acides azotés (p. 187), savoir l'acide ambréique, qui est composé de

21 vol. vap. de carbone, 35 v. gaz hydrogène, 3 v. gaz azote, 10 v. gaz oxigène,

et l'acide cholestérique, qui contient

13 vol. vap. de carbone, 20 v. gaz hydrogène, 1 v. gaz azote, 10 v. gaz oxigène,

et qui mérite encore un examen plus spécial.

XVIII. ACIDE NITROLEUCIQUE. XIX. ACIDE NITRO-SACCHARIQUE.

Pour obtenir de la *leucine*, on dissout à une douce chaleur de la viande hachée, épuisée par l'eau et exprimée dans un poids égal au sien d'acide sulfurique; on enlève la graisse qui vient nager à la surface, on étend la dissolution de trois fois autant d'eau qu'on a employé

de viande, et on la fait bouillir pendant 9 heures en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore ; on sature l'acide sulfurique avec du carbonate de chaux (craie), on évapore la liqueur filtrée et on épuise le résidu par l'ébullition avec de l'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,860 ; on évapore également la liqueur spiritueuse et on reprend le résidu par l'alcool froid, qui laisse de la leucine impure. Pour la purifier, on la dissout dans l'eau, et si elle contient une substance précipitable par le tannin, on l'en débarrasse en ajoutant ce corps à la dissolution. Celle-ci fournit la leucine en petits cristaux blancs.

Le *sucre de gélatine* s'obtient de la même manière. On dissout une partie de colle dans 2 parties d'acide sulfurique, en laissant le mélange des deux matières reposer pendant 24 heures, on étend la dissolution de 8 fois autant d'eau qu'elle contient de colle, et on la fait bouillir pendant 5 heures en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore ; on sature l'acide sulfurique avec de la craie et on évapore la liqueur filtrée. Quand elle a atteint la consistance d'un sirop, il s'y forme des cristaux de sucre de gélatine, qu'on lave avec de l'alcool dilué, et qu'on obtient purs et en feuillets accolés au moyen d'une nouvelle cristallisation.

La leucine est soluble dans l'alcool échauffé, tandis que le sucre de gélatine ne se dissout pas même dans l'alcool dilué à la température à laquelle celui-ci bout.

L'une et l'autre substance se dissolvent aisément dans l'acide nitrique ; quand on échauffe un peu cet acide, elles forment avec lui des combinaisons cristallisées, sans qu'aucun gaz ne se dégage. On peut obtenir l'acide nitro-saccharique en cristaux. L'une et l'autre combinai-

son forment avec les bases des sels, dont plusieurs sont susceptibles de cristallisation et qui ont des propriétés toutes différentes de celles des nitrates purs. Le nitro-saccharate de chaux, par exemple, cristallise en petites aiguilles, qui ne sont que peu solubles dans l'alcool, au lieu que le nitrate de chaux s'y dissout aisément. Le nitrate de deutoxide de cuivre est déliquescent, les cristaux du nitro-saccharate de deutoxide de cuivre sont au contraire inaltérables à l'air. L'acide nitro-saccharique est insoluble dans l'alcool; il dissout le zinc et le fer avec dégagement de gaz hydrogène.

On obtient les nitro-leucates de chaux et de magnésie en cristaux inaltérables à l'air.

XX. ACIDE SULFO-INDIGOTIQUE. XXI. ACIDE HYPOSULFO-INDIGOTIQUE.

Lorsqu'on fait digérer de la laine teinte au moyen d'une dissolution d'indigo pur dans l'acide sulfurique, avec laquelle se sont par conséquent combinés les acides formés par la dissolution de l'indigo dans l'acide sulfurique, lorsque, dis-je, on fait digérer une telle laine avec une dissolution très diluée de carbonate d'ammoniaque dans l'eau, les acides quittent la laine pour se porter sur l'ammoniaque. Si l'on évapore à siccité la dissolution à une température de 60° et qu'on verse sur le résidu de l'alcool de 0,833 de densité, l'hyposulfo-indigotate d'ammoniaque se dissout, et le sulfoindigotate correspondant reste. En précipitant de l'acétate d'oxide de plomb au moyen de la dissolution aqueuse du sulfoindigotate d'ammoniaque, on obtient du sulfo-indigotate d'oxide de plomb; et en ajoutant la dissolu-

ion alcoolique de l'hyposulfo-indigotate d'ammoniaque ı de l'acétate d'oxide de plomb dissous dans l'alcool, on précipite de l'hyposulfo-indigotate d'oxide de plomb. Qu'on délaie l'un et l'autre sel dans l'eau et qu'on fasse raverser la liqueur par un courant de gaz hydrogène ulfuré, les acides se dissoudront, et il se précipitera lu sulfure de plomb, qu'on séparera par la filtration, près avoir exposé la liqueur quelque temps à l'air. Tous les deux se laissent concentrer par une évaporation nénagée, et fournissent des sels, qu'on obtient le mieux en saturant l'acide au moyen de la quantité nécessaire le base; l'une et l'autre série de sels étant évaporées avec précaution, donnent des masses amorphes douées l'un fort éclat de cuivre. Les sulfo-indigotates supportent une température assez élevée sans se décomposer; es hyposulfo-indigotates correspondans se décomposent léjà à une douce chaleur, en laissant dégager de l'acide sulfureux.

Les sulfo-indigotates alcalins sont très peu solubles lans l'eau froide, mais se dissolvent aisément dans l'eau haude. On obtient du sulfo-indigotate de baryte en précipitant le sel alcalin au moyen du chlorure de barium; un peu soluble dans l'eau, il s'en sépare en écailles par le refroidissement. Le sulfate de baryte a la plus grande affinité pour l'indigo, de sorte qu'en ajoutant le l'acide sulfurique et ensuite du chlorure de barium à un hyposulfo-indigotate, on produit un précipité de sulfo-indigotate de baryte. L'hyposulfo-indigotate de baryte est très soluble dans l'eau. Le sulfo-indigotate l'oxide de plomb n'est que peu soluble dans ce véhicule; es hyposulfo-indigotates s'y dissolvent au contraire en abondance.

Les acides sulfo-indigotique et hyposulfo-indigotiqu saturent précisément autant de base que s'ils ne conte naient point d'indigo. Celui-ci se comporte donc sous c rapport tout-à-fait comme de l'eau de cristallisation. Le causes désoxigénantes, par exemple, une addition d fer ou de zinc, ou le contact du gaz hydrogène sulfur réduisent l'indigo et le séparent de ses combinaisons mais celles-ci se rétablissent de suite quand l'indig vient à absorber de nouveau de l'oxigène. D'autres sel peuvent également enlever l'indigo à ses combinaisons si l'on ajoute, par exemple, du chlorure de barium e ensuite du phosphate de soude à de l'hyposulfo-indigo tate de baryte, le phosphate de baryte se sépare sous l forme d'un précipité bleu clair.

XXII. ACIDE SOURCIQUE*. XXIII. ACIDE SOURCIQUE OXIGÉNÉ**.

Les acides sourcique et sourcique oxigéné ont beau coup de connexion entre eux; ils se rencontrent dan les sources minérales et dans les sédimens de plusieur eaux ferrugineuses[1], par exemple, dans les mines de prairies. Ce sont vraisemblablement ces acides qui s forment quand on traite de la fonte de fer (composé de fer et de charbon), du charbon de bois et plusieur autres substances par l'acide nitrique. L'acide sourciqu se transforme en acide sourcique oxigéné par l'oxida tion à l'air. L'acide sourcique est très soluble dans l'eau

* Quellsaeure.

** Quellsatzsaeure (acide du sédiment des sources).

'acide sourcique oxigéné l'est peu. L'un et l'autre ont ıne assez grande affinité pour les bases : l'acide sourci-[ue oxigéné décompose, par exemple, les acétates. Ces acides ne sont ni volatils, ni susceptibles de cristal-iser, et contiennent l'un et l'autre de l'azote.

ADDITIONS.

Pour la page 115, *tome I.*

CARBONE ET HYDROGÈNE.

La benzine.

Si on mêle de l'acide benzoïque avec plus du doubl de ce qu'il faut d'une base énergique pour le saturer par exemple, une partie d'acide benzoïque et trois par ties de chaux éteinte, et qu'on soumette le mélange la distillation, il passera d'abord de l'eau et à la fin u liquide très fluide et oléagineux qui surnagera. Si o échauffe très lentement le mélange, le résidu, dans la co nue, sera parfaitement incolore et disparaîtra complète ment, quand on le traitera par des acides, qui le dis soudront avec dégagement d'acide carbonique. La disso lution dans les acides étant incolore, et aucun gaz ne s développant pendant la distillation, il s'ensuit que l'a cide benzoïque se transforme en acide carbonique e en ce liquide oléagineux que nous venons de citer. O peut séparer complètement le liquide oléagineux d l'eau en l'enlevant au moyen de la pipette et le distillan après l'avoir agité avec un peu de potasse. Ce qui prouv que ce liquide ne contient point d'oxigène, c'est que du potassium qu'on laisse pendant long-temps en contact

u qu'on distille avec lui, ne perd pas son éclat métal-ique. Comme on le prépare au moyen de l'acide ben-oïque, on lui a assigné le nom de benzine, qui est très ropre à l'appellation des combinaisons qu'il forme. On btient également cette substance en distillant avec un xcès d'une base énergique l'hydrogène carboné solide lu gaz de l'huile (p. 139, t. 1), et, comme cela s'entend, les substances contenant de l'acide benzoïque, ou sus-eptibles d'en produire par leur décomposition.

La benzine est claire, incolore, d'une odeur particu-ière, agréable, éthérée, d'une pesanteur spécifique de ,85; elle entre en ébullition à 86°. Placée dans de la lace, elle se prend en une masse cristalline, qui fond 7°; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, rès peu dans l'eau, assez cependant pour l'imprégner le sa forte odeur.

L'acide sulfurique de 1,85 ne la dissout ni ne l'altère; on peut la distiller avec cet acide. L'acide hydrochlo-rique et plusieurs autres acides forts se comportent de même.

D'après l'analyse au moyen du deutoxide de cuivre, la benzine est formée de volumes égaux de vapeur de carbone et de gaz hydrogène; 100 parties contiennent

92,46 carbone,
7,54 hydrogène.

La pesanteur spécifique de la vapeur de benzine est de 2,77; par conséquent,

$$1 \text{ vol. vap. de benzine } (=2,7378) = \begin{cases} 3 \text{ v. vap. de carb.} = 3.\ 0,8437 = 2,5314 \\ 3 \text{ » gaz hydrog.} = 3.\ 0,0688 = 0,2064 \end{cases}$$

A la benzine se rattachent plusieurs combinaisons im-

portantes pour la théorie par leur composition et par leurs propriétés; j'en donnerai ici un court aperçu.

1. *Le sulfobenzide.* En ajoutant de la benzine a de l'acide sulfurique anhydre, on obtient, sans que la benzine subisse la moindre décomposition et sans qu'il se développe par conséquent aucun vestige d'acide sulfureux, un liquide visqueux, qui est parfaitement soluble dans peu d'eau, mais dont le mélange avec beaucoup d'eau abandonne une plus grande quantité de la substance cristalline, savoir 5 à 6 parties pour 100 parties de benzine employée (pag. 247).

En lavant avec de l'eau la substance cristalline, qui n'est que très peu soluble dans ce liquide, on peut la dépouiller entièrement de l'acide adhérent. Pour l'obtenir tout-à-fait pure, on la dissout dans l'éther, on filtre la dissolution, on la met cristalliser et on distille les cristaux.

Cette combinaison, qui est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peut s'obtenir en cristaux déterminables en évaporant ces dissolutions. Elle fond à 100° en un liquide transparent, incolore, et bout à une température comprise entre le point d'ébullition du mercure et celui du soufre. Elle est inodore et incolore, insoluble dans les alcalis, soluble dans les acides, d'où l'eau la précipite de nouveau. Échauffée avec de l'acide sulfurique, elle s'y combine et forme un acide particulier, qui produit avec la baryte un sel soluble. Les autres acides ne l'altèrent point. Mêlée et échauffée avec du salpêtre ou avec du chlorate de potasse, elle se laisse distiller sans altération : versée dans du salpêtre fondu à une haute température ou dans du chlorate de potasse échauffé jusqu'au point où il laisse dégager de l'oxigène, elle se

décompose avec détonation. A la température ordinaire le chlore et le brôme n'y exercent aucune action; mais à une température voisine de son point de fusion, elle est décomposée par ces corps et produit du chlorure de benzine. On a déterminé la teneur en carbone et en hydrogène par la combustion au moyen du deutoxide de cuivre, et le contenu en soufre, en décomposant la combinaison par le chlore. D'après cette analyse, elle contient, sur 100 parties,

66,42	carbone	=	12 C
4,52	hydrogène	=	10 H
14,57	soufre	=	S
14,49	oxigène	=	2 O

2. *Le nitrobenzide*. L'acide nitrique pur et passablement concentré agit si peu sur la benzine, qu'on peut la distiller avec cet acide sans qu'elle éprouve d'altération. Mais lorsqu'on l'échauffe avec de l'acide nitrique fumant, il s'opère une réaction avec dégagement de calorique, c'est pourquoi il ne faut ajouter la benzine qu'en petite quantité à l'acide nitrique échauffé. La combinaison produite se dissout intégralement dans l'acide nitrique chaud, mais elle s'en sépare de nouveau en partie par le refroidissement, et, plus légère que l'acide nitrique, elle vient se rassembler à la surface du liquide. Sa densité étant supérieure à celle de l'eau, la combinaison gagne le fond si on étend l'acide avec de l'eau. En l'épuisant par des lavages à l'eau et la distillant, il est facile de l'obtenir à l'état de pureté parfaite. Elle forme un liquide d'une teinte jaunâtre, d'une saveur extrêmement douce et d'une odeur *sui generis*, intermédiaire entre celle de l'huile d'amandes amères et celle de l'huile

de canelle. A 15° sa pesanteur spécifique est de 1,209; à 213° elle entre en ébullition et se distille sans changement. A 3° elle se solidifie en aiguilles cristallines qui traversent la masse liquide; on peut distiller de l'acide nitrique avec cette substance sans qu'elle éprouve d'altération. Si on l'échauffe avec de l'acide sulfurique étendu et que la température soit assez élevée, elle se distille sans changement; échauffée avec de l'acide sulfurique concentré, elle se décompose en développant de l'acide sulfureux et en colorant fortement la liqueur. Du chlore et du brôme qu'on conduit à travers le liquide, n'y exercent pas d'action; fait-on au contraire passer du chlore avec la vapeur de la substance par un tube échauffé, il s'opère une décomposition avec développement d'acide hydrochlorique. Par la caléfaction avec du potassium, elle détone avec une telle violence, que les vaisseaux en sont brisés. Une dissolution aqueuse de potasse y agit peu. De la potasse dissoute dans l'alcool ne la décompose point à la température ordinaire; à celle de l'ébullition, la liqueur se colore en rouge intense.

Presque complètement insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther en toute proportion, très soluble dans les acides concentrés, par exemple, dans les acides sulfurique et nitrique, davantage à chaud qu'à froid. Sa composition a été déterminée par la combustion au moyen du deutoxide de cuivre. D'après cette analyse, elle est formée sur 100 parties de

58,92	carbone	=	12	volumes	vapeur de carbone,
4,008	hydrogène	=	10	»	gaz hydrogène,
11,37	azote	=	2	»	gaz azote,
25,69	oxigène	=	4	»	gaz oxigène.

La pesanteur spécifique de la vapeur de nitrobenzide étant de 4,194, il s'ensuit que

1 vol. de vap. de nitrobenzide =	3 mesures	vapeur de carbone	=	2,5314
	2 1/2 »	gaz hydrogène	=	0,1720
	1/2 »	gaz azote	=	0,4880
	1 »	gaz oxigène	=	1,1026
				4,2940

Le sulfobenzide et le nitrobenzide résultent donc de ce que les acides sulfurique et nitrique se combinent avec la benzine et produisent des composés neutres en abandonnant 2 volumes d'hydrogène à l'état d'eau. Nul doute que ce ne soit là le motif pour lequel ces combinaisons sont si intimes, qu'on ne peut les décomposer par les moyens dont on se sert ordinairement pour dégager les acides.

3. *Azotobenzide.* Quand on distille du nitrobenzide avec de la chaux, il ne s'en décompose qu'une quantité excessivement minime; une dissolution aqueuse de potasse n'y exerce non plus qu'une faible action. Qu'on dissolve la potasse dans l'alcool, qu'on ajoute à la dissolution du nitrobenzide dissous dans le même véhicule, et qu'on élève la température du mélange, une réaction très vive se manifestera, il se formera un sel de potasse exempt d'acide nitrique et une combinaison sur laquelle un excès de potasse sera ultérieurement sans action. Si on soumet la dissolution rouge à la distillation, il passera à la fin une substance rouge qui se prendra en grands cristaux par le refroidissement. Si on place cette substance sur du papier joseph afin de la dépouiller du liquide qui a passé avec elle, et qu'on la dissolve dans l'éther, on l'ob-

tiendra par l'évaporation de ce menstrue en cristaux volumineux et bien achevés.

Cette substance est très soluble dans l'alcool et dans l'éther par l'évaporation desquels elle se prend en gros cristaux. L'eau bouillante n'en dissout que très peu, assez seulement pour paraître un peu colorée, et la dissolution se trouble en refroidissant. Très peu soluble dans l'ammoniaque, dans une lessive concentrée de potasse et dans l'acide hydrochlorique concentré, mais soluble dans les acides sulfurique et nitrique concentrés, d'où elle se précipite par la dilution avec de l'eau. Lorsqu'on échauffe la dissolution dans l'acide sulfurique, il se fait une décomposition, du charbon se dépose et de l'acide sulfureux se développe. On peut la distiller sans altération avec la potasse, quelque concentrée que soit la dissolution; un pareil effet s'observe avec la chaux.

A 65° elle fond, à 193° elle entre en ébullition et se distille sans changement. Conduites par un tube incandescent, les vapeurs se décomposent sans prendre feu ni sans détoner, comme c'est le cas pour les combinaisons qui contiennent de l'azote et de l'oxigène et qu'on obtient en faisant réagir de l'acide nitrique sur la benzine et sur la naphthaline, laquelle en produit trois différentes.

100 parties de cette substance résultent de

carbone	= 79,30	= 12 C
hydrogène	= 5,30	= 10 H
azote	= 15,40	= 2 N.

En comparant la composition de ce corps avec celle du nitrobenzide, on trouve qu'il renferme 4 volumes de benzine (= 12 C 12 H) et 2 volumes de protoxide

d'azote ($= 2$ N 1 O) moins (1 O + 2 H) qui se sont séparés de la combinaison à l'état d'eau ; c'est-à-dire qu'il consiste en nitrobenzide dépouillé d'oxigène.

4. *Carbobenzide.* Cette combinaison s'obtient en distillant du benzoate de chaux. Il passe d'abord de la benzine, et à la fin une substance tenant en dissolution de la naphthaline, qui se sépare de la liqueur par le refroidissement. Exposé pendant quelque temps à une température de — 20°, le liquide se divise en deux couches dont la supérieure doit être regardée comme du carbobenzide pur : cette substance entre en ébullition audelà de 250°; incolore, inattaquable à l'acide nitrique et à la potasse, elle se décompose par le chlore en produisant un corps cristallin et de l'acide hydrochlorique.

100 parties de carbobenzide contiennent

85,96	carbone	= 13 C
5,39	hydrogène	= 10 H
8,65	oxigène	= 1 O.

Ce corps résulte donc de l'union de 4 volumes de benzine en vapeur (= 12 C + 12 H) avec 2 volumes d'acide carbonique (= 1 C 2 O), d'où, comme dans toutes ces combinaisons, 1 O + 2 H se sont séparés à l'état d'eau; il est donc par rapport à l'acide benzoïque ce que le sulfobenzide est par rapport à l'acide sulfobenzique. La formation de la naphthaline dans cette circonstance est intéressante par ce qu'on obtient ce corps (12 $^1/_2$ C 10 Aq = 5 C 4 Aq) en retranchant de l'acide carbonique du carbobenzide (13 C 10 Aq 1 O — $^1/_2$ C 1 O).

5. *Le chlorure de benzine.* Cette substance s'obtient facilement en versant de la benzine sur le fond d'un flacon et y faisant arriver du chlore avec le contact de

la lumière du soleil : le chlore est absorbé en totalité et avec promptitude, il se forme une substance solide et cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. En la dissolvant dans l'éther et faisant évaporer la majeure partie de ce liquide, on l'obtient à l'état de pureté. Cherche-t-on à la fondre ou à la distiller, il s'en décompose une partie avec développement d'acide hydrochlorique; la distillation ne se fait qu'à une température élevée. Lorsqu'on la traite à la distillation avec de la chaux, il passe une substance liquide et une substance solide; celle-ci paraît être du chlorure de benzine intact; celle-là résulte de ce que du chlore et de l'hydrogène se combinent avec les élémens de la chaux pour produire du chlorure de calcium et de l'eau. Elle bout à environ à 210° et se distille sans altération.

J'ai rapporté la connexion de l'acide benzoïque avec ces combinaisons ; considérée de la même manière, l'huile d'amandes amères (= 14 C 12 H 2 O) devrait être envisagée comme étant composée de volumes égaux de gaz oxide de carbone et de benzine (4 volumes de gaz oxide de carbone = 2 C 2 O + 4 volumes de benzine = 12 C 12 H). Les corps décrits (p. 117 et 118, t. 1) comme des combinaisons de benzoïle résulteraient de benzine et de gaz chlorure, bromure, iodure, sulfure et cyanure d'oxide de carbone, desquels la moitié du chlore, du brôme, de l'iode, du soufre et du cyanogène se serait séparée en combinaison avec de l'hydrogène, de même que de l'oxigène et de l'hydrogène se séparent à l'état d'eau d'un grand nombre de combinaisons de benzine. D'après cela le chlorure de benzoïle (= 14 C 10 H 2 O 2 Cl) proviendrait de la combinaison de 4 volumes de benzine (= 12 C 12 H) avec 4 volumes de gaz chlorure

d'oxide de carbone ($= 4 Cl\,2\,C\,2\,O$), d'où $2\,H\,2\,Cl$ se seraient séparés. Comme cependant on n'a pu jusqu'ici mettre en évidence que la combinaison du gaz oxide de carbone avec le chlore, on ne doit regarder cette manière de voir que comme très probable pour les autres combinaisons ; à l'instar du sulfobenzide, on pourrait assigner à ces combinaisons les noms de *chloroxi-carbobenzide*, etc. On obtient la combinaison du gaz oxide de carbone avec le chlore (gaz acide chloroxi-carbonique), en faisant arriver du chlore dans un ballon, dont on a extrait l'air au moyen de la machine pneumatique, jusqu'à ce qu'il en soit presque entièrement rempli, et ensuite de temps à autre du gaz oxide de carbone, à mesure qu'il se combine avec le chlore, quand on expose le mélange à la lumière du soleil.

Pour la page 165, *t. I.*

A la fin de l'article « *oxamide.* »

Cette combinaison remarquable s'obtient en dissolvant de l'éther oxalique dans de l'alcool et y ajoutant un excès d'ammoniaque; elle se sépare sur-le-champ à l'état de poudre blanche. La manière la plus facile de préparer l'éther oxalique le plus pur possible consiste à mêler ensemble 1 partie d'acide oxalique, qu'on a laissé s'effleurir dans un endroit chaud pour lui faire perdre les deux tiers de son contenu en eau (p. 127), et 6 parties d'alcool anhydre, dans une cornue munie d'une tubulure, à travers laquelle on fait passer un thermomètre, et à distiller le mélange jusqu'à ce que sa température se soit élevée à 140°. Alors on ajoute encore autant

d'alcool et on continue la distillation jusqu'à ce que la liqueur ait atteint 160°. La liqueur qui reste dans la cornue consiste pour la majeure partie en éther oxalique. On l'agite avec de l'eau qui dissout l'acide oxalique libre : l'éther n'étant que peu soluble dans l'eau on répète cette opération plusieurs fois jusqu'à ce que l'eau ne dissolve plus que peu d'acide oxalique; alors on mêle l'éther avec de l'oxide de plomb et on le distille. Le liquide, qui passe au delà de 180°, est de l'éther pur. Deux parties d'acide oxalique donnent une partie d'éther.

L'éther oxalique étant composé d'acide oxalique (2 C + 3 O) et d'éther (2 C 5 H 1 O), l'oxamide résulte de ce que l'ammoniaque se combine avec l'acide oxalique, et qu'il se forme en même temps de l'eau qui, en se portant sur l'éther, produit de l'alcool. En traitant d'autres espèces d'éther, par exemple, l'éther acétique, l'éther benzoïque, etc., d'une manière semblable par l'ammoniaque, on n'obtient point de combinaison analogue à l'oxamide.

III *a.* ÉTHEROXAMIDE.

Quand on ajoute avec précaution et par petites quantités de l'ammoniaque à une dissolution d'éther oxalique dans l'alcool, jusqu'à ce qu'un précipité d'oxamide commence à se former, la dissolution contient une combinaison particulière dont une partie s'obtient en grands et beaux cristaux par le repos, et l'autre par l'évaporation. Elle ne donne point de précipité, lorsqu'on la traite à l'ébullition par différens sels, par exemple, par l'acétate d'oxide de plomb, qui précipite l'oxaléthé-

rate de potasse en décomposant l'acide oxaléthérique et formant de l'oxalate d'oxide de plomb. Sa composition se détermine par l'analyse au moyen du deutoxide de cuivre : elle consiste en

6 vol. carbone, 9 vol. hydrogène, 2 vol. azote, 6 vol. oxigène,

par suite en

oxalvinate neutre d'ammoniaque $= 2\,c\,5\,h\,1\,o + 4\,c\,6\,o + 2\,n\,6\,h$

— eau $1\,o + \quad 2\,h$

$6\,c\,9\,h\,2\,n\,6\,o.$

On trouve la confirmation de ce résultat en arrosant la combinaison d'un excès d'ammoniaque, évaporant la liqueur et déterminant le poids de l'oxamide produite. Cette substance est donc par rapport à l'acide oxaléthérique ce que l'oxamide est par rapport à l'acide oxalique.

Pour la page 110, *t. I.*

D'après une analyse récente le sucre est formé de

carbone	= 42,58	= 12 C
hydrogène	= 6,37	= 22 H
oxigène	= 51,05	= 11 O,

ou de 8 volumes de gaz acide carbonique (4 C 8 O), 4 volumes de vapeur d'éther (8 C 20 H 2 O) et 2 volumes de vapeur d'eau (2 H 1 O), qu'il abandonne en se combinant avec de l'oxide de plomb.

Pour la page 113, *t. I.*

Au lieu du passage compris entre les lignes 14[e] et 19[e],

lisez : Le sucre de canne absorbe au contraire de l'eau, comme c'est en général le cas pour les combinaisons de l'éther avec des acides, quand on les mêle avec un alcali : mêlé avec de la potasse, l'éther acétique, par exemple, donne de l'acétate de potasse et de l'alcool.

Pour la page 146, *t. I.*

Il faut transporter le paragraphe *b.* « Premier chlorure de carbone liquide, » de la page 147 à la fin de l'article « chlore, brôme, iode, hydrogène et carbone, » et cela comme paragraphe nouveau avec l'entête « 4. Chloréthéride. » Au lieu de la dernière ligne de ce paragraphe il faut lire : D'après une analyse récente

1 v. de vap. de chloréthéride (4,1138) = { 1/2 vol. vap. de carbone = 0,4219, 1/2 » gaz hydrogène = 0,0344, 1 1/2 » chlore = 3,6575,

4 volumes de chlore se sont par conséquent combinés avec un volume d'hydrogène carboné (1 C 2 H) de l'alcool, et de cette combinaison se sont séparés 1 volume de chlore et 1 volume d'hydrogène. Traité à l'ébullition avec de la potasse, ce corps se décompose en acide formique (4. $^1/_2$ C $^1/_2$ H $^3/_4$ O) et en acide hydrochlorique (4. 1 $^1/_2$ Cl 1 $^1/_2$ H), l'hydrogène de l'eau se portant sur le chlore, et l'oxigène sur le carbone et sur l'hydrogène. Il faut encore ajouter :

5. *Brométhéride.* En distillant du bromure de calcium de la même manière que le chlorure de calcium avec de l'alcool ou avec de l'esprit de vinaigre, on obtient un liquide qu'on peut purifier par une nouvelle distillation après l'avoir agité avec de l'acide sulfurique. Ce liquide est plus pesant que l'acide sulfurique et consiste en $^1/_2$ vo-

lume de carbone, $^1/_2$ volume d'hydrogène et 1 $^1/_2$ volume de brôme. La question de savoir lesquelles des combinaisons décrites dans le paragraphe « bromure de carbone » sont identiques avec cette substance n'a pas encore été décidée par des expériences.

6. *Iodéthéride.* Des expériences récentes ont démontré que la substance traitée pour de l'iodure de carbone (p. 149 t. I.) contient $^1/_2$ volume de vapeur de carbone, $^1/_2$ volume de gaz hydrogène et 1 $^1/_2$ volume de vapeur d'iode et qu'elle se décompose comme les deux qui précèdent, c'est-à-dire, qu'étant soumise à l'action de la potasse, elle produit du formiate de potasse et de l'iodure de potassium. On arrive le plus facilement à ce résultat en dissolvant de l'iodure de carbone dans l'alcool, mêlant la dissolution avec de la potasse dissoute dans le même véhicule et faisant bouillir le tout.

Pour la page 152, *t. I.*

Au lieu du passage compris entre les 2e et 14e lignes, lisez : D'après une analyse récente on a

1 vol. de vap. de chloral (5,0871) =	1 vol. vap. de carbone	= 0,8438
	1/2 vol. gaz hydrogène	= 0,0344
	1 1/2 vol. gaz chlore	= 3,6575
	1/2 vol. gaz oxigène	= 0,5513.

Avec les dissolutions des alcalis et des terres alcalines le chloral donne un formiate, un chlorure métallique et du chloréthéride. On peut considérer 1 volume de chloral comme formé d'un volume de gaz oxide de carbone ($^1/_2$ C $^1/_2$ O) et d'un volume de chloréthéride ($^1/_2$ C $^1/_2$ H 1 $^1/_2$ Cl). D'après cela le gaz oxide de carbone absorbe par conséquent de l'eau ($^1/_2$ H $^1/_4$ O) pour

produire de l'acide formique ($\frac{1}{2}$ C $\frac{1}{2}$ H $\frac{3}{4}$ O), et une partie de chloréthéride se décompose de la manière déjà rapportée, tandis qu'une autre reste intacte.

Pour les pages 152 *et* 153, *t. I.*

Au lieu des deux dernières lignes de la page 152 et des 6 premières de la page 153, lisez : d'après une analyse récente

1 vol. d'hydrate de chloral (2,8537) = { 1/2 vol. de chlore = 2,5437 ; 1/2 vol. de vapeur d'eau = 0,310 }

Pour la page 153, *t. I.*

Article « Bromal. » Ce qui a été dit sur le chloral se vérifiera sans doute aussi par de nouvelles expériences, pour le bromal; on aura alors à corriger la composition du bromal et celle de son hydrate en mettant brôme au lieu de chlore.

Pour la page 220, *t. I.*

Lorsque le deutoxide de cuivre n'opère que difficilement la combustion de la substance, on soude à l'extrémité *m* (*fig.* 94, t. 1) du tube à brûler les matières un tube de verre mince, de trois pouces de long et d'un diamètre un peu plus grand que celui du premier tube, et, la mixtion achevée, on y introduit un petit fragment de chlorate de potasse de trois à quatre grammes qu'on a fondu préalablement dans un tube semblable. Cela fait, on scelle le tube. Après la combustion on échauffe le chlorate de potasse; son oxigène oxide alors le cuivre réduit, et tout vestige de carbone se consume d'autant plus facilement que l'oxidation du cuivre à l'intérieur

du tube donne lieu à une très haute température. On développe assez de gaz oxigène pour faire sortir tout l'acide carbonique et toute l'eau du tube, environ 100 centimètres cubes. Cependant il est rare qu'on soit obligé d'avoir recours à ce moyen. En effet, des expériences comparatives faites avec et sans chlorate de potasse, par exemple pour l'analyse du sulfobenzate de deutoxide de cuivre, ont donné exactement le même résultat. Car des réductions ne s'opèrent pas seulement sur les surfaces de contact, mais encore à de petites distances. La manière dont un corps se décompose avant de se consumer influe aussi sur le phénomène, pour autant qu'en fondant, par exemple, il s'infiltre dans le deutoxide de cuivre, et ainsi de suite. L'emploi du chlorate de potasse offre cependant si peu de difficulté, qu'en général il ne faut pas négliger d'y avoir recours.

Pour la page 221, *t. I.*

Après la 22e ligne, lisez : On obtient très exactement le contenu d'une substance en azote en versant au fond du tube de combustion environ 4 à 5 grammes de carbonate d'oxide de plomb pur préparé avec de l'acétate de même base, puis du deutoxide de cuivre, et mettant alors le tube en communication avec un tube de décharge qui s'engage sous une cloche remplie de mercure. On fait chauffer du carbonate de deutoxide de plomb jusqu'à ce que la moitié en soit décomposée; en l'échauffant au-delà de ce terme, et en recueillant l'acide carbonique pour le faire absorber par de la potasse, on obtient une trace à peine déterminable d'air atmosphéri-

que, de sorte que l'acide carbonique a éliminé l'air de l'appareil aussi complètement qu'il le faut. Lors donc qu'on a décomposé le carbonate d'oxide de plomb, ce dont on s'assure au moyen de la quantité du gaz developpé, on échauffe le deutoxide de cuivre qui occupe la partie antérieure du tube, on y fait passer encore un peu d'acide carbonique et on place une cloche graduée au-dessus du tube de décharge. Après qu'on a fait monter une dissolution de potasse dans la cloche qui est remplie de mercure, on échauffe le tube insensiblement jusqu'au bout inférieur; l'azote qui reste dans le tube est chassé de l'appareil dans la cloche par l'acide carbonique développé au moyen de la décomposition de la seconde moitié du carbonate d'oxide de plomb. Après quelque temps la potasse absorbe complètement l'acide carbonique, et on prend le volume du gaz azote. Comme il se trouve en contact avec une dissolution de potasse il n'est pas entièrement saturé de vapeur aqueuse; mais la différence en moins de la vapeur qu'il contient est tellement insignifiante qu'on peut la négliger. C'est d'après cette méthode qu'on a déterminé la teneur de l'acide urique, de l'acide urobenzoïque et de l'azotobenzide en azote.

Nota pour les pages 243, 252, etc., tome II.

Au lieu d'acide sulfoalcoolique *lisez:* acide sulfovinique, car le sulfovinate de potasse est composé comme l'oxaléthérate et équivaut à 4 C 10 H O S 3 O + K O S 3 O.

FIN DU SECOND VOLUME.

TABLE.

FIN DE LA TABLE DU SECOND VOLUME.

Fig. 1.

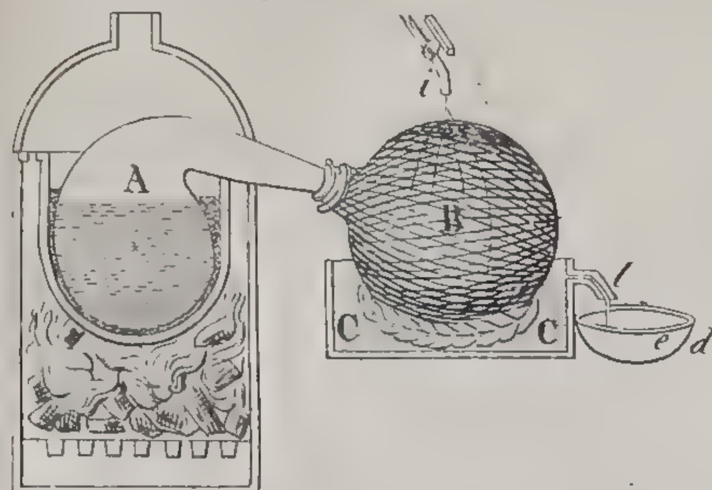


Fig. 2.

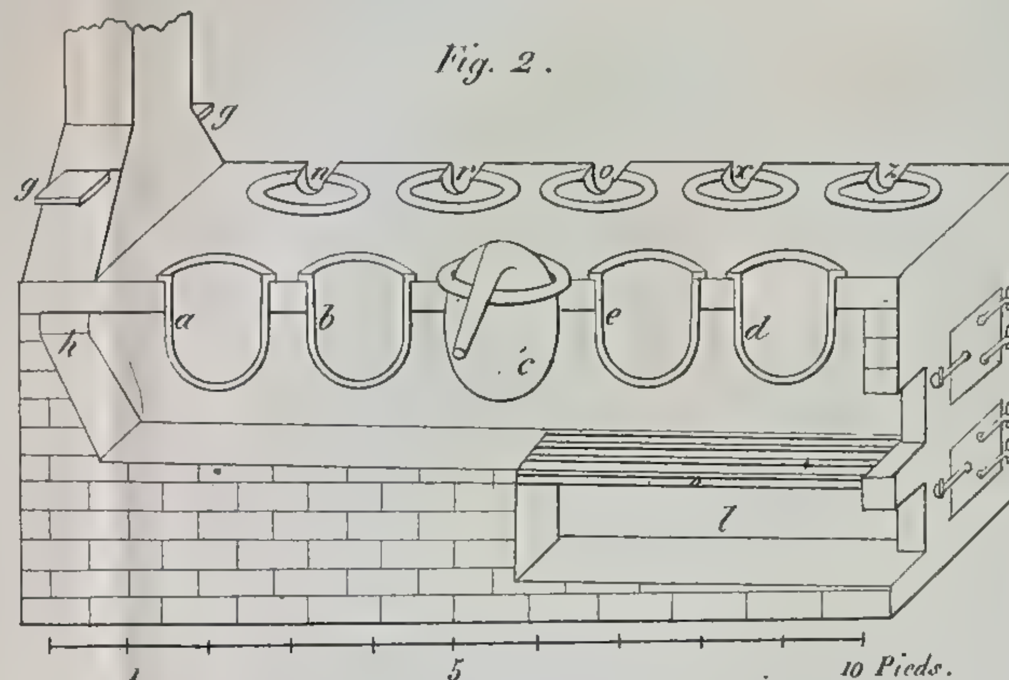


Fig. 3.

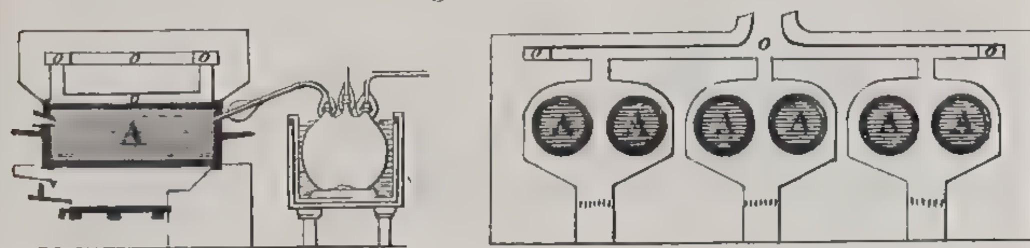


Fig. 4.

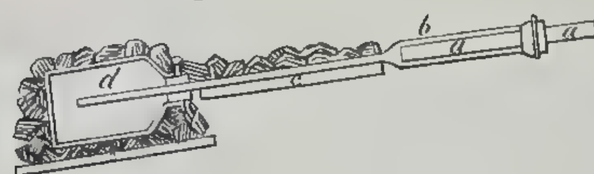


Fig. 5.

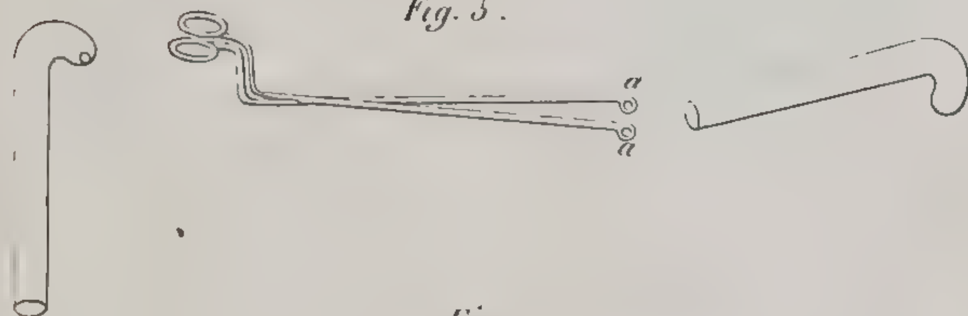


Fig. 6.

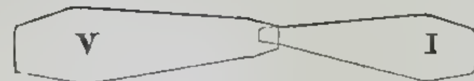


Fig. 7.

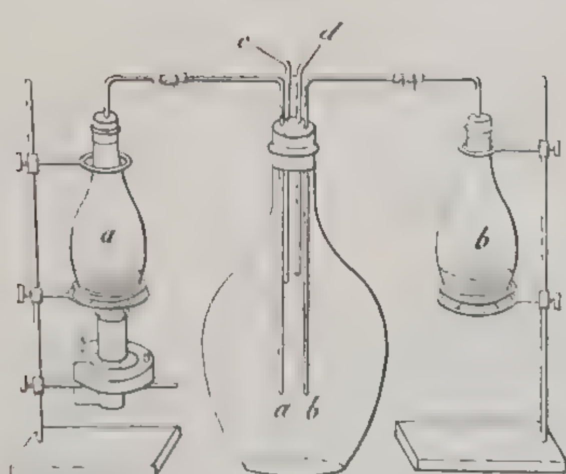
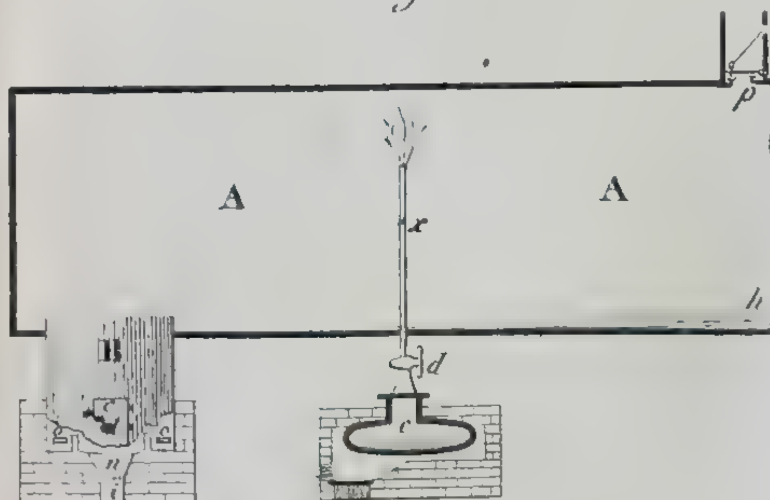


Fig. 8.



Tome II.

Fig. 9.

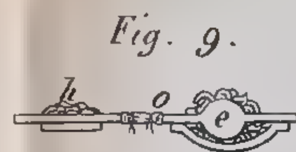


Fig. 10.

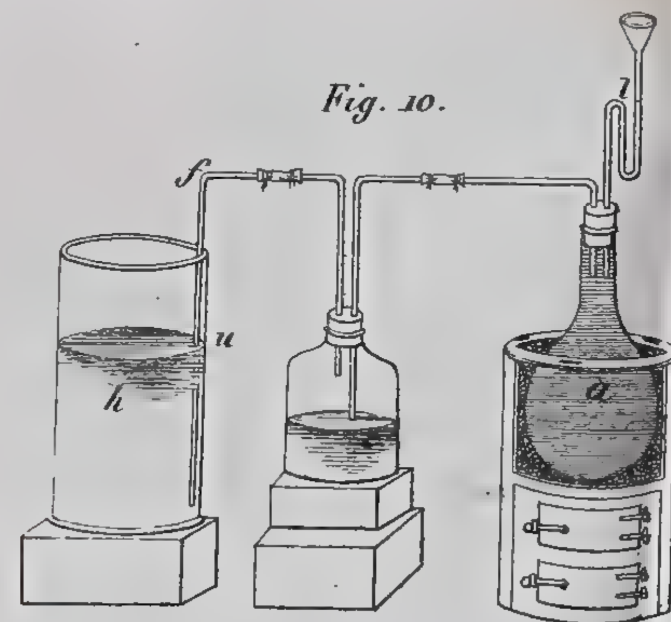


Fig. 13.

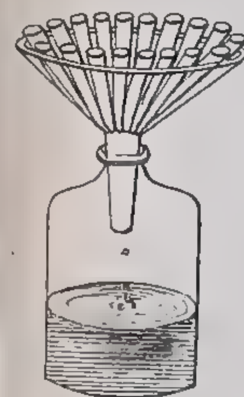


Fig. 14.

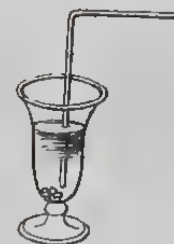


Fig. 15.

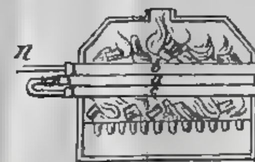
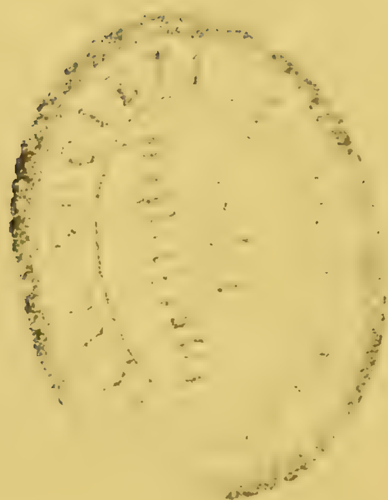


Fig. 17.



Fig. 19.



ÉLÉMENS
DE CHIMIE,

PAR

E. MITSCHERLICH,

PROFESSEUR DE CHIMIE A BERLIN, MEMBRE DES ACADÉMIES DES SCIENCES DE BERLIN, NAPLES ET STOCKHOLM, ET DES SOCIÉTÉS ROYALES DE LONDRES ET ÉDIMBOURG, CORRESPONDANT DE L'INSTITUT DE FRANCE, DES ACADÉMIES DE SAINT-PÉTERSBOURG ET DE MUNICH, CHEVALIER DE L'ORDRE DE L'AIGLE ROUGE, ETC., ETC.;

TRADUITS DE L'ALLEMAND SUR LA DERNIÈRE ÉDITION,

PAR M. B. VALÉRIUS,

ANCIEN PROFESSEUR DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE GAND, DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES DE L'UNIVERSITÉ DE LIÉGE, ET AUTEUR DE PLUSIEURS MÉMOIRES COURONNÉS PAR CETTE UNIVERSITÉ.

TOME TROISIÈME.

BRUXELLES.

LOUIS HAUMAN ET COMP^e^, LIBRAIRES.

PARIS. — GERMER BAILLIÈRE, LIBRAIRE.

1836.

ÉLÉMENS

DE CHIMIE.

MÉTAUX.

Les propriétés particulières d'un métal, comme celles d'un métalloïde ou d'un composé de métalloïdes, consistent dans sa tenue chimique et dans sa tenue physique; sous cette dernière on comprend non seulement tous les phénomènes de la gravité et de l'attraction à de petites distances, mais encore tous ceux qui dépendent de la lumière, du calorique, de l'électricité et du magnétisme. Quelques-unes des propriétés physiques, par exemple la ductilité, la conductibilité de la chaleur, donnent à beaucoup de métaux une grande importance dans les arts. J'exposerai ces propriétés d'une manière spéciale à propos de chaque métal qu'elles rendent utile; mais je n'en donnerai l'ensemble scientifique que plus tard en traitant de la physique qui embrasse tout ce qui s'y rapporte; c'est ainsi que je mentionnerai, par exemple, la conductibilité des métaux pour l'électricité dans le chapitre consacré à ce fluide et non dans l'histoire particulière de chaque métal. Au surplus, l'air atmosphérique et l'eau m'ont déjà fourni l'occasion de développer les phénomènes physiques dont la connaissance était nécessaire pour les progrès ultérieurs dans l'étude de la chimie.

Il est impossible de trancher une ligne de démarcation entre les métaux et les métalloïdes en partant de

leurs propriétés physiques; car si tant est que le platine et l'hydrogène diffèrent beaucoup entre eux, le soufre, le sélénium, le tellure, l'antimoine, le phosphore et l'arsenic se rapprochent tellement qu'on les range tantôt parmi les métalloïdes, tantôt parmi les métaux. Il est encore plus facile de grouper les corps simples au moyen de leurs propriétés chimiques qu'à l'aide de leurs propriétés physiques. Parmi les métalloïdes, le chlore, le brôme, l'iode et le fluor forment un groupe pareil. On peut ainsi partager les métaux en trois groupes, qui sont les métaux des alcalis et des terres alcalines, les métaux des terres, et les métaux proprement dits; mais ici les passages se font également d'une manière insensible. En outre, il y a des combinaisons de métalloïdes qui ont tout-à-fait les mêmes propriétés chimiques que les oxides métalliques, de sorte qu'on est obligé de les placer à côté de ces derniers afin de ne pas compliquer l'étude de la chimie; à cette catégorie appartient, par exemple, l'ammoniaque, qui est formée d'azote et d'hydrogène, et dont les combinaisons nombreuses avec les acides correspondent entièrement à celles de la potasse. Quant aux métaux proprement dits, on a fait servir leur affinité pour l'oxigène comme moyen de classification, et l'on a appelé métaux nobles ceux dont les oxides abandonnent leurs oxigène par une simple élévation de température: tels sont l'or, l'argent, etc. Les métaux communs sont ceux qui à l'instar du plomb et du cuivre, par exemple, donnent des oxides indécomposables par la chaleur. Je reviendrai plus tard sur la manière dont on peut diviser les corps simples; pour le moment je les décrirai ainsi que leurs combinaisons dans l'ordre qui me paraît en faciliter le plus l'étude et

qui se rattache en même temps à l'ancienne classification. Après chaque métal, je rapporterai ses oxides, ensuite ses oxi-sels, puis ses sulfures, ses sulfo-sels, ses chlorures, etc.

Les métaux des alcalis et des terres.

Quelque difficile qu'il soit de tracer une limite rigoureuse entre les métalloïdes et les métaux, il l'est encore davantage de dissocier entre eux et de différencier par des caractères saillans les métaux alcalins, les métaux terreux et les métaux proprement dits. Bien que dans ce moment la préparation du potassium et du sodium ne soit guère plus malaisée que celle du zinc, on a tardé à découvrir la nature des alcalis et des terres, et c'est là la raison pour laquelle on a distingué les alcalis et les terres des oxides métalliques déjà décomposés. De même que chaque substance ou combinaison chimique jouit de certaines propriétés, de même on peut établir des classifications artificielles entre les différens métaux en faisant servir un certain nombre de ces propriétés comme caractère d'une classe. Il n'y aurait pas de graves inconvéniens à omettre tout-à-fait ces classifications, et à ranger les corps les uns à côté des autres d'après leurs propriétés les plus importantes en théorie ou en pratique, s'il n'était pas absolument nécessaire de fixer ici l'attention sur des divisions et des noms déjà usités dans d'autres ouvrages et sciences, et d'habituer l'étudiant à un système auquel on se rapporte si souvent. Chaque classification, de quelque genre qu'elle soit, offre de grandes difficultés; veut-on, par exemple, considérer les propriétés chimiques des métaux, on doit pla-

cer l'argent à côté de l'or, le plomb à côté du cuivre; a-t-on au contraire égard aux propriétés chimiques des oxides, on doit ranger l'argent à côté du sodium, le plomb à côté du strontium et du barium. C'est aussi pour ces motifs que la classification ordinaire a été maintenue ici.

La potasse, la soude, la lithine et l'ammoniaque sont des *alcalis*. Les trois premières résultent de l'union d'un métal avec de l'oxigène ; la dernière est une combinaison d'azote et d'hydrogène. Dans ses affinités pour les acides, l'ammoniaque a tant d'analogie avec la potasse, que l'étude des sels de ces combinaisons deviendrait plus difficile si l'on voulait traiter de l'ammoniaque en un autre endroit. Or, à l'ammoniaque se rattachent les alcalis, qui se trouvent tout formés dans des plantes et dont quelques-uns peuvent s'obtenir par la décomposition de corps animaux ou par la distillation. Il est extrêmement probable que ces alcalis sont composés d'ammoniaque et d'une combinaison de carbonne, d'hydrogène et d'oxigène, comme parmi les acides, l'acide sulfobenzique est formé de benzine et d'acide sulfurique, l'acide benzoïque de benzine et d'acide carbonique. A propos de l'urée, qui consiste en carbonate d'ammoniaque avec un peu d'eau $(2\,c\,4\,o\,4\,n\,12\,aq - 2\,o\,4\,aq.)$, j'ai déjà fait voir que ce corps se comporte à la manière des bases avec les acides nitrique et oxalique. On ne saurait mieux comparer ces bases qu'avec l'urée, la quantité d'acide qui s'unit à ces bases et à l'urée étant au contenu en azote dans un rapport semblable : en effet ce contenu est tel, que s'il était combiné avec de l'hydrogène, c'est-à-dire à l'état d'ammoniaque, il formerait un sel ammoniacal neutre avec l'acide dans les sels de ces al-

calis, et un sel basique dans les combinaisons de l'urée. Je traiterai de ces bases immédiatement après les métaux, comme j'ai décrit à la fin du chapitre des acides ceux de ces corps qui sont composés d'une manière semblable.

On range parmi les *terres alcalines*, la baryte, le strontium, la chaux et la magnésie.

L'alumine, la glucine, l'yttria, la zircone et la thorine sont du nombre des *terres proprement dites*. Parmi ces substances, l'alumine, la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux et la magnésie sont de la plus grande importance; unies aux acides silicique et carbonique, elles forment la masse principale de l'écorce solide de la terre; avec l'acide silicique elles constituent le verre, la porcelaine et d'autres objets de même espèce. La baryte intéresse par elle-même et par quelques-uns de ses composés. Quant à la lithine, la strontiane, la glucine, la thorine, l'yttria et la zircone, je n'en dirai que fort peu de chose.

Les noms des métaux ont été formés d'après ceux de leurs oxides, qu'on connaissait beaucoup plus tôt, en ajoutant la finale *um* à la racine du nom latin; c'est ainsi qu'on a formé calcium de calx. A moins qu'on n'eut à expliquer au commençant un phénomène de décomposition, il ne saurait être permis de créer un nom nouveau pour désigner l'oxide, et de dire oxide de potassium au lieu de potasse, comme on le fait à l'égard des oxides métalliques ordinaires. Dans toute autre circonstance cette substitution conviendrait aussi peu que si l'on donnait à l'eau le nom d'oxide d'hydrogène, car les noms des alcalis et des terres reviennent si souvent, qu'on les a adoptés dans le langage comme ceux d'objets ordinaires. Parmi les épithètes qu'on donne souvent aux alcalis, on

remarque les suivantes : caustique, dulcifié, volatil, fixe, minéral et végétal. On nomme caustiques ou corrosifs les alcalis libres de tout acide et combinés seulement avec de l'eau, parce qu'alors ils jouissent de la propriété de dissoudre des matières animales et des parties de l'organisme vivant; mis sur la langue, ils y occasionent la sensation d'une brûlure (καυστικός, brûlant, rongeant, καίω, je brûle). Les alcalis dulcifiés sont ceux qui se trouvent unis avec de l'acide carbonique. L'ammoniaque qui est gazeuse à la température ordinaire porte le nom de volatile; la potasse et la soude sont appelées fixes. On donnait le nom d'alcali végétal à la potasse, parce qu'on la retirait des plantes; et celui d'alcali minéral à la soude qu'on extrayait des minéraux, en particulier du sel marin. Ces dénominations sont impropres. En effet, la potasse et la soude sont volatiles à la chaleur rouge; la potasse se rencontre abondamment dans les minéraux, dans le feldspath et dans plusieurs autres, et la soude s'obtient également par l'incinération de plantes qui croissent sur le bord de la mer. Le nom d'alcali vient de l'arabe, de *kaljun* (*fig* 1) ou *kiljun* (*fig* 2) qui signifie les cendres de diverses plantes, des salicornes et d'autres, du mot (*fig* 3) ou de l'hébreu *kalah* (*fig* 4), rôtir, griller; *al* (*fig* 5) est l'article arabe.

I. POTASSIUM.

A 15° le potassium est mou et se laisse pétrir. Il persiste dans cet état jusqu'à 55°, température à laquelle il est complètement liquide; il ressemble alors au mercure. A 10° il se laisse couper et possède l'éclat de l'argent poli; à 0° il est cassant et présente une texture

cristalline distincte. Chauffé au rouge, il se volatilise en formant une vapeur verte.

La pesanteur spécifique du potassium est de 0,865 à 15°; de même que le sodium, le métal en question est donc plus léger que l'eau. Pour ce qui regarde la pesanteur spécifique des métaux, on observe un passage insensible du potassium au barium qui est plus pesant que l'acide sulfurique, à l'antimoine, dont la pesanteur spécifique est de 6, 7, jusqu'au platine qui a une densité de 21,4; la pesanteur spécifique n'est donc pas un caractère distinctif pour les métaux.

Exposé à l'air atmosphérique, le potassium s'oxide peu à peu sans dégagement de lumière; échauffé jusqu'à ce qu'il commence à se volatiliser, il prend feu et brûle avec flamme. Projeté sur de l'eau, il décompose celle-ci, et en se mouvant rapidement à la surface du liquide, il s'oxide sans discontinuer de brûler. Quand la flamme a cessé, l'oxide de potassium reste sur l'eau sous la forme d'un globule qui, au moment où la température vient à s'abaisser, présente un phénomène semblable à celui qu'on observe lorsqu'on laisse tomber de l'eau goutte à goutte dans un creuset de platine incandescent; en effet, le globule étant refroidi assez pour que la couche de vapeur aqueuse qui le sépare de l'eau se condense, aussitôt qu'il arrive en contact avec l'eau, il se développe une quantité de vapeur assez grande pour le projeter au loin. En faisant cette expérience, il faut fermer les yeux quand ce moment arrive, puisque de petites quantités de potasse pourraient atteindre l'œil et occasioner des lésions dangereuses.

Le potassium est celui de tous les corps qui a le plus d'affinité pour l'oxigène, de sorte qu'étant mêlé et

échauffé avec des corps oxidés il leur enlève de l'oxigène. En traitant de différens gaz, du protoxide et du deutoxide d'azote, par exemple, j'ai fait mention de la manière dont on a utilisé cette propriété pour déterminer la composition de ces combinaisons; à propos du sicilium et du bore, j'ai indiqué comment on l'emploie pour décomposer les combinaisons de ces métalloïdes et pour mettre ceux-ci en évidence; plus tard j'aurai encore à rapporter d'autres décompositions de même espèce. Le gaz oxide de carbone en est encore décomposé au rouge; mais à une température plus élevée le charbon décompose la potasse avec dégagement de gaz oxide de carbone.

On tire parti de cette propriété qu'a le charbon de décomposer la potasse pour préparer le potassium en grand. Dans toutes les décompositions au moyen du charbon, surtout dans celles des oxides métalliques difficiles à réduire, il est nécessaire que le charbon soit mêlé de la manière la plus intime avec la substance qu'on traite. Le carbonate de potasse exige d'autant plus impérieusement cette précaution, qu'il fond déjà à la température rouge. Il peut donc arriver, si le mélange est imparfait, que la masse liquide gagne le fond et que le charbon la surnage, de manière à n'arriver que sur quelques points en contact avec le carbonate de potasse, circonstance qu'on évite en mêlant bien une suffisante quantité de charbon avec le carbonate. En effet, le carbonate de potasse fondant s'infiltre alors dans le charbon, comme il arrive à l'eau dont on humecte du charbon. Le meilleur moyen de réaliser une mixtion exacte consiste à employer un sel végétal de potasse, qui, soumis à la distillation, laisse beaucoup de charbon. Parmi

ces sels de potasse, le tartre cru est le moins coûteux. On ferme au moyen d'un couvercle le creuset dans lequel on l'échauffe, et l'on enduit les joints avec de l'argile, de manière que les gaz qui se développent puissent s'échapper sans que l'air atmosphérique entre. L'opération est terminée quand il ne se dégage plus de gaz combustibles. On laisse alors promptement refroidir le creuset, on mêle le résidu formé encore chaud dans une cornue avec du charbon réduit en petits morceaux et séparé au moyen du tamis d'avec la poudre trop ténue. La quantité du charbon doit s'élever au dixième en poids du tartre employé, et il faut verser le mélange dans une bouteille en fer, aussitôt qu'il est opéré. Les bouteilles en fer dans lesquelles on expédie le mercure de l'Espagne, conviennent très bien pour cet objet; cependant il faut, avant de s'en servir, les échauffer au rouge dans un bon fourneau, afin de volatiliser le mercure qui peut y être resté. On enlève à la lime l'écrou taillé dans le goulot de la bouteille, et on y fait rôder un tuyau en fer. On donne à ce tuyau le moins de longueur possible, de manière que, la bouteille étant disposée et assujettie, il dépasse la paroi du fourneau seulement d'une quantité suffisante pour s'adapter exactement au récipient *n* (*fig.* 6). J'ai déjà décrit précédemment (p. 258, t. 1) le fourneau qui convient le mieux pour cette opération. On place le flacon *a* sur deux tiges de fer *oo*, sur lesquelles on peut le lier solidement avec du fil de même métal. Le récipient consiste en un vaisseau de cuivre ayant la forme d'une boîte ovale. Son couvercle *n* (*fig.* 7) descend à l'intérieur presque jusqu'au fond; il est entouré d'un rebord *g* et au-dessus de celui-ci d'un réseau en fil de cuivre qu'on y a placé librement.

L'une des extrémités du couvercle présente un tuyau court *b* dont le bout extérieur est formé d'une plaque mince en cuivre. C'est sur cet ajustage que se trouve rôdé le tuyau *i* de la bouteille; la plaque de cuivre mince, entaillée et rentrante sur elle-même le maintient solidement par sa force de ressort. Précisément vis-à-vis, en *d*, il y a un second ajustage qu'on ferme avec un bouchon, et en *x* s'en trouve un troisième dans lequel s'adapte un bouchon traversé par un tube de verre. On place tout le vaisseau sur un support percé en *l* d'un trou et susceptible d'être nivelé par des vis de position, de manière que le vaisseau y soit bien établi. Une cloison *i* se trouve encore pratiquée dans le couvercle pour accélérer le refroidissement des substances qui entrent. On remplit le récipient environ jusqu'au tiers de pétrole distillé. — La longueur de la bouteille est de 11 pouces, la hauteur de 4 pouces; les autres parties de l'appareil sont dessinées sur la même échelle.

Le résultat principal de la décomposition qui se fait, lorsqu'on chauffe du carbonate de potasse avec du charbon, est sans contredit la formation de potassium et de gaz protoxide de carbone; outre ces deux substances on en rencontre encore d'autres dans le récipient, savoir, une masse noire très riche en potassium, de l'oxalate de potasse, du croconate de potasse, du charbon très divisé qui a été entraîné mécaniquement, et de la potasse. Il n'est pas encore décidé si ces substances se forment en même temps que la réduction s'opère ou plus tard seulement par la réaction mutuelle du potassium, du gaz oxide de carbone et du pétrole; du moins sait-on par l'expérience, que la préparation du potassium réussit le mieux, quand on maintient le tuyau *i* au rouge jus-

qu'à l'orifice du récipient et la retorte à une température très basse; le potassium tombe alors goutte à goutte du tuyau dans le récipient et ne reste que très peu de temps en contact avec le gaz oxide de carbone. La réfrigération du récipient se fait en mettant de la glace dans le réseau sur le couvercle de la cornue et en entourant aussi de glace la partie inférieure de celle-ci; l'eau produite s'écoule du couvercle suivant le bord en cuivre *g* dans le support, pour se perdre immédiatement par le tuyau en *l*, de sorte qu'il ne saurait entrer de l'eau dans le récipient, celui-ci dût-il même présenter une fuite quelque part. On adapte le récipient au tuyau *i*, dès que des vapeurs de potassium s'enflamment à l'orifice de ce dernier; car il se dégage d'abord encore un peu d'eau et de mercure qui étaient restés à l'état de vapeur dans la bouteille pendant la caléfaction. Avant l'apparition de la flamme on observe les vapeurs vertes du potassium dans la bouteille. Le tube *i* ne fermât-il pas d'une manière parfaitement hermétique, un peu de potassium se consumera et la potasse ainsi produite bouchera immédiatement les joints. Le tuyau *i* étant toujours incandescent et la réfrigération se faisant convenablement, la réduction marche quelquefois sans interruption. Cependant il peut arriver que le tuyau s'obstrue; on s'en aperçoit de suite à ce que les vapeurs cessent de se dégager du tube en *x*: alors il faut se hâter de déboucher le tuyau *i* et d'y introduire pour le dégorger une baguette en fer aplatie et recourbée à son extrémité antérieure (*fig.* 8). Au moyen d'un trait de lime *l*, on a soin de marquer sur la baguette de combien elle doit pénétrer dans l'appareil pour arriver jusqu'au flacon : on pratique le trait de lime du côté opposé à celui que regarde l'extrémité

recourbée pour se régler en conséquence pendant la perforation. Trois parties de charbon de bois et une partie de coak offrent le meilleur combustible pour cet usage; on gouverne le courant d'air au moyen d'un registre dans la cheminée, et, en tisonnant avec soin, on empêche les charbons de brûler à creux. On se dirige dans la conduite du feu sur la rapidité du courant qui s'échappe par le tube *x*. Veut-on terminer l'opération, on retire la tige *p* qui soutient la grille, et les charbons tombent.

Mieux l'opération a marché et plus grande est la masse des globules fondus de potassium qu'on trouve dans le récipient; dans le cas contraire c'est la substance noire qui prédomine. Le potassium contient du charbon combiné chimiquement; pour l'en débarrasser on le distille avec la masse noire. A cet effet on verse ces corps ensemble dans un vaisseau de fer forgé *a* (*fig.* 9) et on les arrose de pétrole; on ferme ensuite le vaisseau au moyen d'un canon de fusil recourbé *b*, qu'on y a rôdé hermétiquement, et on l'échauffe au moyen d'un bon fourneau à vent portatif. D'abord passe le pétrole qu'on recueille avec la vapeur du potassium dans un flacon spacieux, en ne laissant le bout ouvert du canon s'engager que peu au-dessous de la surface du pétrole; par cette précaution on vise au même but que dans la distillation du phosphore (p. 54, t. 1). Quand la température du flacon s'élève au rouge, on donne de temps à autre une secousse contre le tuyau *b* pour faire tomber dans le pétrole des globules de potassium demi-fondus. Craint-on que le tuyau ne s'engorge, on peut y passer une tige en fer mince et recourbée.

Pour chaque opération l'on prend 6 livres de tartre

ru ; on obtient par là 4 onces, par conséquent 4 pour ent, de potassium distillé.

On peut également obtenir du potassium, mais en etite quantité et à grands frais, eu égard à la récolte, oit au moyen de la pile galvanique, ainsi que je le apporterai dans la partie de ces Élémens consacrée à a physique, soit en faisant passer de l'hydrate de po-asse en vapeur sur des copeaux de fer fortement incan-escens.

POTASSIUM ET OXIGÈNE.

Lorsqu'on fait chauffer du potassium dans de l'air tmosphérique qui ne contient point assez d'oxigène our le convertir en potasse, il paraît qu'il se forme un legré inférieur d'oxidation, qu'on appelle sous oxide de otassium, mais qu'on n'a encore pu mettre en évidence à état de pureté et dont par conséquent on ne connaît pas ncore exactement la composition. Mis en contact avec de eau, il passe à l'état de potasse en s'oxidant. On ne peut btenir la potasse anhydre qu'en faisant arriver à du potassium la quantité d'oxigène nécessaire pour produire de la potasse, ou bien en fondant ensemble 1 partie de potassium et 1,4 d'hydrate de potasse. Elle est blanche, fusible et volatile au rouge. Quand on y ajoute assez d'eau pour former l'hydrate, elle s'y combine en donnant lieu à un dégagement de chaleur tellement considérable, que l'hydrate obtenu devient incandescent. Le suroxide de potassium s'obtient en opérant la combustion du potassium dans un excès d'oxigène sur un petit fragment de chlorure de potassium ou sur une plaque en argent. Il est jaune, fusible à une température rouge,

et susceptible de prendre une texture cristalline en r
froidissant. Échauffé dans de l'hydrogène, de l'acid
sulfureux, du protoxide d'azote et de l'ammoniaqu
il cède de l'oxigène à ces gaz. Il se forme également e
maintenant pendant quelque temps l'hydrate de potas
en fusion dans l'air.

On trouve la composition de la potasse en déterm
nant le chlore du chlorure de potassium par la préc
pitation avec du nitrate d'oxide d'argent, et calcular
l'oxigène de l'oxide au moyen de la teneur du chloru
en chlore, ou bien, en déterminant l'acide sulfuriqu
du sulfate de potasse par voie de précipitation à l'aid
d'un sel de baryte, et calculant l'oxigène de la base a
moyen de l'acide sulfurique obtenu, sachant d'ailleu
que, dans les sulfates neutres, l'oxigène de la base est
celui de l'acide comme 1 : 3. D'après les expériences le
plus subtiles, 100 parties de potassium sont unies
20,409 parties d'oxigène dans la potasse, qui contien
par conséquent 16,95 pour cent d'oxigène. La potass
obtenue par la combinaison directe du potassium ave
de l'oxigène pouvant contenir non seulement du sur
oxide, mais encore du sousoxide, ce moyen ne perme
de déterminer que d'une manière approximative la com
position de cette base. Le suroxide renferme trois foi
autant d'oxigène que l'oxide.

SELS DE LA POTASSE.

L'hydrate de potasse. Le suroxide de potassium es
encore plus facilement décomposé par l'eau que ne l'es
le suroxide de manganèse par l'acide sulfurique; lors-
qu'on l'en arrose, de l'oxigène se trouve expulsé et il s

forme une combinaison de potasse et d'eau, savoir l'hydrate de potasse, ce qui prouve l'énergie de l'affinité entre la potasse et l'eau. On obtient toujours la potasse unie avec de l'eau en la séparant de ses combinaisons. Le grand nombre des recherches dans lesquelles on emploie l'hydrate de potasse rend très importante la préparation de cet hydrate, tant à l'état solide qu'à celui de dissolution dans l'eau. On l'obtient dans le plus grand état de pureté et le plus facilement au moyen du carbonate de potasse dont je rapporterai incessamment la préparation et la dépuration. On fait dissoudre une partie de carbonate de potasse pur dans 10 parties d'eau; si la dissolution n'est pas claire, on la laisse déposer. On décante la liqueur claire, on en élève la température jusqu'à l'ébullition dans une chaudière de fer décapée, et l'on ajoute par petites portions de l'hydrate de chaux à la dissolution bouillante. Après avoir ajouté peu à peu, et sans interrompre l'ébullition de la masse, à 10 parties de carbonate de potassium un peu plus de 4 parties de chaux pure (provenant du marbre calciné et ne faisant pas effervescence avec les acides), sur laquelle on a versé assez d'eau pour la transformer en hydrate de chaux, on prend une petite quantité de la liqueur, qui ne tarde pas à se clarifier par le repos, et l'on y ajoute un acide : s'il se fait par là une effervescence, on côntinue à faire bouillir la lessive et à la mêler avec de la chaux jusqu'à ce que les acides ne produisent plus cet effet. Si l'on prend une moindre quantité d'eau, par exemple, trois ou quatre parties pour une de carbonate de potasse, la décomposition s'effectue encore *, mais incomplètement; si l'on

* On peut démontrer la présence de la potasse ou de la soude dans

ajoute trop de chaux, il reste trop de potasse avec la chaux en excès. A la rigueur 866,303 parties de carbonate de potasse ($\dot{k}\ddot{c}$ = 489,916 + 100 + 76,743 + 200 = 866,353) n'ont besoin que de 356,019 parties de chaux ($\dot{ca}$ = 256,019 + 100), ou 10 parties de carbonate de potasse n'exigent que 4,03 parties de chaux pour se décomposer; mais on a coutume de prendre 6 à 8 parties de chaux afin d'accélérer le travail. Veut-on conserver la potasse en dissolution dans l'eau, on verse d'abord une petite quantité de la liqueur chaude dans le flacon consacré à cet usage, et on le rince avec cette liqueur, afin qu'il s'échauffe et qu'il ne se fende pas quand, immédiatement après, on y introduit toute la masse; on se sert d'un entonnoir pour cette opération afin que la dissolution n'entre nulle part en contact avec le goulot de flacon qu'on ferme au moyen d'un bouchon de verre. On place le vase sur une planche; si on le mettait sur une pierre, la promptitude du refroidissement pourrait le faire éclater. On ferme le flacon avec le bouchon, et on l'abandonne au repos pour que la dissolution dépose le carbonate calcaire et l'excès de chaux : le lendemain elle sera parfaitement claire. Elle renferme un peu de chaux, savoir, autant que l'eau peut en dissoudre; cette terre se combine de suite avec l'acide carbonique de l'air au moment où l'on ouvre le flacon, ou lorsque celui-ci n'est pas bouché hermétiquement. Si la présence de la chaux devait nuire dans certaines

une dissolution des carbonates de ces bases, au moyen du nitrate d'oxide d'argent : s'il existe de la potasse ou de la soude, il se précipite de l'oxide d'argent jusqu'à ce que ces alcalis soient saturés d'acide nitrique, et c'est seulement après qu'il se forme du carbonate d'oxide d'argent. Ces précipités se distinguent facilement à la couleur.

expériences, on la précipiterait en ajoutant quelques gouttes de carbonate de potasse dissoute. Veut-on se servir de cette dissolution de potasse qu'on conserve avec le sédiment, on la retire au moyen d'une pipette (*fig.* 10); on enduit le bouchon d'un peu de suif pour qu'il ferme d'une manière exacte. La dissolution de potasse n'attaque point la surface lisse du verre, mais bien celle qui a été usée par la taille.

Veut-on se procurer la potasse à l'état solide, quand la réduction s'est faite, on verse la masse dans un vaisseau spacieux, avec les précautions employées pour le flacon, et on le couvre avec un couvercle qui s'y adapte hermétiquement. Dès que la liqueur s'est éclaircie, on y introduit avec circonspection un siphon, qu'on fait plonger jusqu'à une petite distance de la surface du sédiment *d* (*fig.* 11), et l'on place une capsule en argent au-dessous de l'extrémité *g* du siphon. Après avoir bouché cette ouverture avec le doigt on aspire très lentement l'air par l'embouchure *o*. Aussitôt que le liquide s'approche de l'extrémité *g*, on enlève le doigt; le liquide s'écoule alors dans la capsule sans se troubler, but qu'on atteint d'autant plus facilement qu'on a recourbé le bout *c*, puisque au moyen de cette disposition le sédiment n'est pas remué. On peut encore verser de l'eau sur le sédiment et employer la liqueur qui en résulte comme une dissolution étendue. On fait bouillir promptement le liquide dans la capsule en argent; les vapeurs d'eau qui se forment alors sans interruption empêchent l'accès de l'acide carbonique. On pousse l'évaporation jusqu'à siccité et la température jusqu'au rouge naissant; la potasse fond alors comme de l'huile. S'il s'est formé du carbonate de potasse dans le cours de

l'opération, ce sel nage à la surface de la potasse, et comme il ne se fluidifie pas encore au point de fusion de la potasse, on peut l'en séparer au moyen d'une écumoire en argent. La potasse se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline qu'on concasse pour la conserver dans des vaisseaux bien bouchés.

Le commerce nous offre de l'hydrate de potasse qu'il est facile de purifier pour un grand nombre d'usages : il contient ordinairement une quantité de carbonate de potasse trop considérable pour qu'on puisse l'en dépouiller en le faisant fondre et l'écumant. On l'arrose d'alcool anhydre, et on l'y laisse séjourner quelque temps. Il se dépose alors un corps solide formé de chlorure de potassium, de sulfate de potasse et d'autres sels de la même base : le liquide superstagnant présente deux couches dont l'inférieure a une consistance oléagineuse et n'est autre chose qu'une dissolution de carbonate de potasse dans l'eau, et dont la supérieure consiste en potasse pure dissoute dans de l'alcool, qu'on peut expulser par l'évaporation. La dissolution alcoolique se prête à un grand nombre d'applications.

L'hydrate de potasse se fond au-dessous de la chaleur rouge ; exposé à une température plus haute, il se volatilise complètement à l'état d'hydrate de potasse. Le seul moyen d'en séparer l'eau consiste à y ajouter un acide plus fort : 100 parties d'hydrate de potasse abandonnent alors 16 parties d'eau. D'où il résulte que dans cette combinaison la potasse et l'eau contiennent la même quantité d'oxigène. Lorsqu'après avoir dissous de l'hydrate de potasse dans une très petite quantité d'eau chaude, on laisse refroidir la liqueur, il se cristallise une combinaison qui contient davantage d'eau. Par ce moyen,

comme aussi par l'évaporation d'une dissolution diluée sous la pompe pneumatique et avec le concours de l'acide sulfurique, on l'obtient en cristaux bien volumineux. C'est à cette deuxième combinaison dont la potasse est susceptible qu'il faut attribuer la chaleur qui se dégage au moment où l'on fait dissoudre dans l'eau de l'hydrate de potasse fondu, chaleur qui, lorsqu'on n'emploie que peu d'eau, peut élever la température de la liqueur jusqu'au point d'ébullition.

L'hydrate de potasse exposé à l'air se liquéfie promptement en attirant d'abord de l'eau et ensuite de l'acide carbonique.

L'hydrate de potasse dissout des combinaisons de nature animale, par exemple, la substance cornée. On l'emploie pour cet usage en chirurgie, en lui donnant par la fusion la forme de bâtons de la manière qui sera décrite à propos du nitrate d'argent; dans cet état il porte le nom de *kali causticum in baculis* ou de *lapis causticus chirurgorum*. On a aussi coutume d'appeler sa dissolution lessive des savonniers, parce qu'elle décompose les huiles et les graisses et produit par là des savons. Une dissolution salie par des substances organiques acquiert, en décomposant celles-ci, une odeur désagréable et bien connue, la même qui caractérise la lessive ordinaire. Fondu avec de la silice, il s'y combine; voilà pourquoi l'on ne peut dépouiller d'eau ou fondre la potasse dans des vaisseaux de verre ou de porcelaine.

Carbonate de potasse. Ce sel important s'extrait de la cendre des plantes qui s'approprient la potasse du sol. En effet, nous verrons plus amplement dans le chapitre sur la composition de la surface terrestre, que l'argile

mêlée avec différens corps est un principe constituant essentiel du sol fertile et une condition nécessaire à la végétation de la plupart des plantes; toute argile, examinée pour potasse, a été trouvée en contenir, voire quelquefois jusqu'à 4 pour cent *. Du suc exprimé des plantes, on peut, ainsi que je le rapporterai tantôt en traitant de l'oxalate et du tartrate acide de potasse, extraire des combinaisons de potasse avec différens acides dont la plupart consistent en carbone, hydrogène et oxigène. En incinérant ces combinaisons on obtient du carbonate de potasse mêlé avec plus ou moins de carbonate de soude, par ce qu'on rencontre aussi très souvent un peu de soude dans l'argile. Outre ces sels, les plantes contiennent encore du chlorure de potassium, de l'acide silicique, qui, par exemple, dans les graminées et dans le bambou, forme d'une manière distincte la couche supérieure de la tige, un peu de magnésie, de la chaux, du fer et du manganèse oxidés, de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique. Les substances qui, dans la combustion, ne se dégagent point à l'état gazeux, se retrouvent naturellement dans

* Lorsqu'après avoir versé de l'acide sulfurique sur de l'argile, on évapore le mélange à siccité dans un bain de sable, l'argile subit déjà une décomposition suffisante pour qu'on obtienne des cristaux d'alun, en traitant la masse avec de l'eau, concentrant la liqueur séparée par la filtration, et l'abandonnant à la cristallisation. Non seulement l'argile qui présente encore la forme du feldspath décomposé, mais encore celle des différens terrains de transition et d'alluvion ainsi que celle des formations récentes des environs de Berlin, contiennent assez de potasse pour qu'on puisse encore la mettre en évidence par ce moyen. Une détermination exacte du contenu en potasse n'est possible que par l'analyse à l'aide du carbonate de baryte, avec lequel on l'échauffe au rouge.

les cendres des plantes. Les arbrisseaux donnent trois fois et les herbes cinq fois plus de potasse en poids que les arbres, les branches en rendent davantage que le bois, les feuilles plus que les branches, les herbes mûres davantage que celles qui végètent encore; ces phénomènes proviennent de ce que les substances des cendres ont été formées principalement de combinaisons existantes dans la sève.

Le chêne, le pin et le sapin donnent 0,4 pour cent de cendre; d'après d'autres expériences le chêne en fournit 1,2, le hêtre 0,58, le cep de raisin 3,4, l'ortie commune 10,6, le chardon commun 4,0, la fougère 5,0 pour cent, et ainsi de suite. La cendre du chêne contient 15 pour cent de sels solubles dans l'eau, celle du hêtre 24 pour cent, celle du tilleul 11 pour cent, celle du bouleau 16 pour cent, celle du sapin 17 pour cent, et celle du pin 14 pour cent. On a trouvé que les principes constituans solubles de la cendre de ces bois contiennent sur 100 parties :

		Chêne.	Hêtre	Tilleul.	Bouleau.	Sapin.	Pin.	Cep de raisin
Acide carbonique	=	28,4	22,4	28,2	17,0	30,2	30,0	25,8
Acide sulfurique	=	5,9	7,3	7,6	2,3	3,1	2,5	7,6
Acide hydrochlorique	=	4,0	5,2	1,8	0,2	0,3	0,2	1,5
Potasse avec plus ou moins de soude	=	60,7	64,1	60,7	79,5	65,4	67,3	65,7
Acide silicique	=	1,0	1,0	1,7	1,0	1,0		

On obtient la potasse en évaporant la dissolution des principes constituans solubles de la plante; ce n'est que dans des pays où le bois et le fumier sont à bas prix qu'on peut l'exploiter avec avantage. Dans les États prussiens on en obtient la majeure partie de la Russie;

mais on y livre aussi différens matériaux à la combustion, suivant qu'on a abondance en bois ou en d'autres substances végétales. Pour donner un exemple de cette fabrication, je vais indiquer la méthode qu'on emploie dans les grandes fermes du voisinage de Kien. Pour l'exploitation de la potasse on s'y sert des cendres obtenues dans les usines, telles que brasseries, distilleries, etc., qui font partie de ces fermes; mais la majeure partie en est fournie par les paysans qui sont obligés d'en livrer une quantité déterminée au propriétaire. Les cendres qu'on rassemble petit à petit en hiver et en été et qu'on conserve dans une fosse pratiquée sous un hangard, sont de mauvaise qualité; celles qu'on se procure à la fois en automne et au printemps par la combustion des mauvaises herbes, sont au contraire très productives en potasse. On conserve ces cendres à l'abri de la pluie pour les exploiter vers la fin de mai. L'atelier consiste en une chaumière à trois compartimens A B C (*fig.* 12). Dans le compartiment A se trouvent les vaisseaux pour le lessivage, ce sont des tonneaux à goudron sciés en deux moitiés; on les remplit à demi de cendres sur lesquelles on fait arriver de l'eau d'une pompe au moyen de rigoles de conduite. Quand l'eau y a séjourné pendant 24 heures, on la transporte dans un bassin en maçonnerie *a* que présente l'un des coins du compartiment A, et l'on repasse sur les cendres de la nouvelle eau qu'on laisse agir plus long-temps pour la conduire à son tour dans le bassin; alors on verse une troisième fois de l'eau fraîche sur les cendres et on les y délaie bien. On repasse la liqueur provenant de ce lavage sur de nouvelles cendres. Après avoir rejeté le résidu dans les vaisseaux, on les remplit encore une fois de cendres non lavées. Pour

évaporer la dissolution, on la fait passer, au moyen d'une pompe, du grand réservoir *a* dans des chaudières en cuivre *b b*, de 8 à 10 pieds de diamètre et 2 à 3 pieds de profondeur. La caléfaction se fait au feu de paille qui brûle sous les chaudières et dont la fumée se rend dans une cheminée pratiquée au milieu des deux; au commencement on fait un feu vif qu'on diminue ensuite, en remuant la liqueur sans interruption. Quand la lessive est suffisamment concentrée on l'introduit dans des cuves de bois, où on la laisse refroidir en la brassant plusieurs fois par jour. Il s'y forme des cristaux qui ont une couleur brune et qu'on retire à l'aide d'un tamis pour les jeter dans des caisses. Ce qui ne cristallise pas est renvoyé dans le grand réservoir *a*. On calcine les cristaux dans un fourneau en maçonnerie semblable à un four à pain; ce fourneau se trouve dans le compartiment C. On allume du feu dans l'espace voûté *c* et au-dessous de cet espace, en *d* (*fig.* 13). Dès que le fourneau est assez chaud on retire le feu de l'espace voûté *c* pour y introduire les cristaux; on continue à entretenir la combustion au-dessous, en *d*. L'espace *c* est échauffé par en bas et par en haut, et au-dessus de cet espace se trouve une cheminée qui reçoit la fumée. La potasse se colore d'abord en rouge, puis en bleuâtre et à la fin en blanc; alors on la laisse refroidir et on l'emballe dans des tonneaux pour la livrer au commerce. Tout imparfaite qu'est cette méthode, elle offre de grands avantages dans un pays où les chaudières de cuivre ont plus de valeur que tout le bâtiment et où les cendres compensent le prix de la paille et des branchages employés comme combustible. Le transport des cendres étant plus dispendieux que celui des vaisseaux,

on a coutume de transporter ceux-ci d'une ferme à l'autre.

Je rapporterai avec soin à la fin de cet ouvrage la manière dont on détermine exactement le contenu de la potasse en carbonate pur. A cet effet, on cherche combien il faut d'acide sulfurique pour en neutraliser une quantité pesée (866,35 parties de carbonate de potasse pur sont saturées par 613,65 parties, ou 142,2 parties exigent 100 parties d'acide sulfurique concentré); son contenu varie naturellement en raison du plus ou moins de soin qu'on a mis à sa préparation; la fausse potasse de Russie qui a été calcinée et qui provient des forêts de la couronne renferme 82 pour cent, et la potasse hydratée vénale contient 73 pour cent de carbonate pur.

Au moyen des potasses du commerce on peut se procurer du carbonate de potasse suffisamment pur pour différens usages, en versant une partie d'eau sur une de potasse, laissant agir le mélange pendant quelques jours avec l'attention de le remuer de temps en temps, et décantant à la fin la dissolution de dessus le dépôt insoluble qui contient la majeure partie des matières étrangères; ou bien en dissolvant la potasse dans de l'eau, évaporant la liqueur filtrée jusqu'à apparition d'une pellicule cristalline, et la laissant alors refroidir. Les sels étrangers étant moins solubles que le carbonate de potasse, se cristallisent les premiers. On peut répéter plusieurs fois l'évaporation.

On obtient du carbonate de potasse parfaitement pur en incinérant à l'air du tartrate acide de potasse (tartre) pur avec la précaution d'éviter l'emploi des vaisseaux silicifères et de ne se servir que de vaisseaux en fer ou

en platine; ou bien, et ce procédé est infiniment plus commode, en mêlant intimement deux parties de tartre pur avec une partie de salpêtre également pur et mettant le feu au mélange dans une capsule de fer au moyen d'un fil de même métal incandescent. La masse se consume alors : l'oxigène de l'acide nitrique se combine avec l'hydrogène et le carbone de l'acide tartrique, de manière que les acides se détruisent mutuellement et qu'il reste du carbonate de potasse mêlé avec du charbon. On fait dissoudre le carbonate de potasse, on filtre la dissolution et on l'évapore jusqu'à siccité dans des vaisseaux en argent.

Le carbonate de potasse a une saveur âcre, mais non caustique; aussi l'appelait-on jadis alcali dulcifié. Exposé à l'air, il se résout en un liquide de consistance oléagineuse (*oleum tartari per deliquium*). En faisant évaporer sa dissolution et la concentrant fortement, une partie du sel se cristallise par le refroidissement. La forme primitive de ces cristaux appartient à la même classe que celle des cristaux du carbonate de soude; cependant les angles diffèrent; ils contiennent 20 pour cent d'eau.

Bicarbonate de potasse. On obtient cette combinaison en dissolvant le carbonate de potasse neutre dans une petite quantité d'eau et saturant cette dissolution avec de l'acide carbonique. On peut le préparer d'une manière bien facile chez les fabricans d'eau-de-vie en fermant exactement la cuve de fermentation au moyen d'un couvercle, et faisant passer l'acide carbonique qui se dégage, à travers la dissolution contenue dans un tonneau; on peut aussi verser la dissolution dans des capsules que l'on place dans la cuve au-dessus du liquide en fermentation.

Le carbonate acide de potasse qui n'est soluble que dans 4 parties d'eau froide, se cristallise; on fait dissoudre les cristaux dans de l'eau bouillante, dont 6 parties de sel exigent 5 parties. Par le refroidissement de la dissolution on les obtient à l'état pur, si l'on a employé du carbonate de potasse exempt de matières étrangères; ils sont mêlés d'acide silicique dans le cas où le carbonate en contenait. Les cristaux contiennent 9 pour cent d'eau et ne s'altèrent point à l'air. La dissolution de ce sel ne bleuit que faiblement le papier de tournesol.

L'ébullition, qui n'est pas trop prolongée, ne lui fait perdre que peu d'acide carbonique; la calcination au rouge le ramène à l'état de sel neutre. Il contient deux fois autant d'acide carbonique que le sel neutre. On peut démontrer ce rapport au moyen d'une expérience très facile à faire. On prend des poids égaux du bicarbonate, et l'on chauffe l'une des portions au rouge. Cela posé, qu'on les introduise toutes les deux respectivement dans un tube gradué, rempli de mercure et renversé sur ce métal et qu'on y fasse arriver de l'acide hydrochlorique, on trouvera que la masse non calcinée développera précisément deux fois la quantité d'acide carbonique abandonnée par celle qui a subi la chaleur rouge.

Nitrate de potasse, salpêtre. Le salpêtre se trouve tout formé dans la nature; on le fabrique aussi d'une manière artificielle. La production du nitre factice a lieu lors qu'on expose au contact de l'air atmosphérique un mélange de matières azotées avec des carbonates dont les bases soient du nombre des plus puissantes, par conséquent avec du carbonate de potasse ou de chaux. On débute par préparer une terre en mêlant ensemble d'une

manière extrêmement intime de la terre meuble ordinaire et du fumier. On dispose ensuite ce mélange sur un plancher d'argile bien battue, qu'on pourvoit d'un toit, afin que la pluie n'épuise pas la terre nitrifiable, et que le salpêtre ne puisse pas s'infiltrer dans le sol. De temps à autre on arrose le tas d'urine de cheval ou d'eau de fumier; si le terrain ne contient point de carbonate de chaux, on y ajoute du carbonate calcaire pur, ou de la marne ou de la cendre de bois lixiviée qui contient un mélange de carbonate de chaux avec d'autres substances. En Prusse on formait de la terre à nitrifier des murs dont l'une des faces était plane, tandis que l'autre était disposée en gradins sur lesquels se réunissaient dans des rigoles les liquides qui découlaient et qui venaient enfin se rendre dans un puisard, pour servir à arroser de nouveau les murs sur la face où l'on avait taillé les gradins. On élevait les murs de manière que le vent habituel venait frapper la face plane. L'évaporation ayant eu lieu sur cette face, c'est de ce côté que le nitre formé se rassemblait petit à petit; dès que la nitrification était assez avancée, on grattait le mur en cet endroit jusqu'à une certaine profondeur pour lessiver les matières provenant de ce travail; le résidu des lavages, mêlé de fumier et de nouvelle terre, fut rapporté sur la face en gradins et disposé convenablement. En France on exploite en outre le nitre de vieux décombres, de pierres à bâtir dans lesquelles ce sel s'est formé, ou bien de la terre ramassée dans les étables de chevaux; ces décombres et la terre nitrifiée sont recherchés par des hommes qui portent le nom de salpêtriers.

La majeure partie du salpêtre qu'on trouve dans la nature se forme probablement d'une manière semblable.

La méthode précitée étant trop coûteuse, on l'a abandonnée en Prusse et l'on y fait venir le salpêtre de: Indes orientales où il se forme dans plusieurs contrées c'est ainsi que, par exemple, dans la province de Coimbetore, depuis Coimbetore jusqu'aux limites de Malabar il s'effleurit du sol dans quelques endroits du sel d cuisine, dans d'autres du salpêtre. Le sol d'où on retir le salpêtre est rocheux; on le recueille dans la saison sèche. La dissolution dont le sol est imprégnée s'évaporant à la surface, la capillarité amène d'autres liquides qui s'évaporent à leur tour, de sorte que le salpêtre arrive à la superficie, tout comme les sels s'élèven d'une liqueur par la dentrification. On gratte la terr salée, on lessive les matières obtenues ainsi, et on fai cristalliser deux fois le salpêtre, sans ajouter de la potasse. La roche d'une caverne de Ceylan, et la terr nitreuse d'où on extrait le salpêtre au Bengale, ont ét analysées. On a trouvé dans 100 parties

	de la roche :	de la terre nitreuse
Salpêtre	2,4	8,3
Nitrate de magnésie	0,7	
Nitrate de chaux		3,7
Sulfate de magnésie	0,2	
Eau	9,4	12,0
Carbonate de chaux	26,5	35,0
Sulfate de chaux		0,8
Sel de cuisine		0,2
Substances insolubles dans l'acide nitrique et dans l'eau	60,8	40,0.

Au Bengale on délaie la terre salpêtrée dans l'eau, on décante et on conduit la lessive dans des fosses pour le abandonner à l'évaporation spontanée que le soleil y

avorise : quand le liquide est suffisamment concentré on achève l'évaporation dans des chaudières et on le porte dans des cristallisoirs. Le nitrate de chaux reste dans les eaux-mères qu'on rejette.

On n'est pas encore tout-à-fait d'accord sur la manière dont se forme le salpêtre dans les nitrières naturelles. Il paraît assez certain que dans plusieurs endroits où l'on trouve du salpêtre il n'y a point de matières animales; mais si l'on observe que sur une grande étendue l'eau du sol peut contenir du salpêtre, comme par exemple, autant qu'on a pu le constater jusqu'ici, toutes les sources de Berlin en renferment, quoiqu'il n'existe pas de substances animales dans le voisinage de plusieurs d'entre elles; si l'on fait attention que les roches, par exemple, le calcaire coquiller, la craie, etc., sont pleines de débris d'animaux *; si l'on considère enfin, que la formation de sel ammoniaque dans les volcans et dans les mines de houille embrasées ainsi que la production d'ammoniaque par la distillation de toute espèce de houille nous démontrent la présence de l'ammoniaque dans les terrains où l'on ne soupçonnait pas jusqu'ici l'existence de matières azotées, si, dis-je, l'on prend en considéra-

* Le calcaire coquiller, la craie et d'autres roches qu'on a soumis à la distillation, ont donné de l'ammoniaque. En ajoutant du deuto-chlorure de mercure au produit d'une pareille distillation, on obtient un précipité blanc ; s'il y existait de la potasse ou de la chaux, ce précipité serait brun ou jaune. Lorsque, après avoir dissous la pierre calcaire dans l'acide hydrochlorique, on traite à la distillation le résidu soluble et charbonneux, il se dégage beaucoup d'ammoniaque, de sorte que ce résidu, formé de carbonne, d'azote, d'hydrogène et d'oxigène, est, par rapport aux substances animales d'où il résulte, ce que la houille est à l'égard des substances végétales qui l'ont produite en se décomposant.

tion tous ces faits, on est porté à admettre que la nitrification s'opère dans les nitrières naturelles absolument comme dans les nitrières factices. Néanmoins l'acide nitrique peut se former par la combinaison directe de l'oxigène et de l'azote, ainsi que je l'ai déjà rapporté (p. 34, t. 1), et il n'est pas impossible que le résidu poreux et potassifère de la décomposition du feldspath détermine la combinaison de l'azote avec l'oxigène d'une manière semblable à celle dont l'éponge de platine provoque l'union de l'oxigène avec l'hydrogène. Cependant cette conjecture ne repose encore sur aucune expérience.

La dissolution qu'on obtient en lessivant la terre nitreuse ou les pierres salpêtrées contient du nitre, du nitrate de chaux, du nitrate de magnésie, du chlorure de calcium, du chlorure de potassium, de l'hydrochlorate de magnésie ainsi que des matières végétales et animales. On a trouvé, par l'analyse, que 100 parties d'un pareil mélange contiennent

Salpêtre et chlorure de potassium	10
Nitrate de chaux et de magnésie	70
Sel de cuisine	15
Chlorures de calcium et de magnésium	5

On précipite d'abord la dissolution bouillante au moyen de celle du carbonate de potasse; on sépare par la filtration les carbonates de chaux et de magnésie qui en résultent et qui se déposent. On concentre alors la liqueur; pendant l'ébullition il se forme sans cesse à la surface une écume qu'on enlève; il se sépare encore du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie qui, si on les laissait se déposer au fond de la chau

dière, nuiraient à la pureté du salpêtre et occasioneraient des soubresauts. Dans ce cas, comme dans plusieurs autres circonstances, on peut écarter de telles substances insolubles qui se séparent, en suspendant un petit chaudron dans le liquide bouillant. Le liquide y étant beaucoup moins agité que dans la grande chaudière, elles s'y précipitent, et on peut le retirer et le vider de temps à autre. Le sel de cuisine n'étant qu'un peu plus soluble dans une dissolution de salpêtre à la chaleur de l'ébullition qu'à froid, se sépare pendant l'ébullition; on le retire avec une écumoire. Lorsqu'une goutte de la dissolution se fige quand on la projette sur un corps froid, on fait cesser l'ébullition, et après que les corps étrangers suspendus dans la liqueur se sont déposés, on décante celle-ci avec précaution et on la laisse cristalliser. On mélange l'eau-mère obtenue de cette manière avec d'autres eaux de cuite. Afin de purifier tout-à-fait les cristaux on les arrose d'eau en quantité précisément suffisante pour que le salpêtre se dissolve à l'ébullition. On retire le sel de cuisine qui ne se dissout pas, on écume fréquemment la dissolution, et l'on y ajoute de la colle dissoute et les $^2/_3$ de la quantité d'eau employée en premier lieu. Quand il ne se forme plus d'écume et que la liqueur est devenue claire, on la laisse refroidir à 88° pour la porter dans un cristallisoir très évasé, où, à l'aide d'un rabot, on se hâte de la mettre en un mouvement qu'on doit entretenir pendant toute la durée de la cristallisation afin qu'il ne se forme que de petits cristaux; à mesure que la précipitation du salpêtre cristallisé se fait, on le ramène avec des râteaux le long des bords du vase pour qu'il puisse s'égoutter. On dépose les cristaux dans des caisses percées en bas d'un trou qu'on bouche

au moyen d'une cheville, et, avec un arrosoir, on verse sur eux une dissolution concentrée de salpêtre; quand celle-ci a séjourné deux ou trois heures sur le salpêtre, on la laisse couler en ôtant les chevilles. On répète cette opération, et pour la troisième fois l'arrosage se fait en eau pure; on emploie pour laver une nouvelle quantité de salpêtre la dissolution concentrée qu'on obtient alors et les deux derniers tiers des eaux du second lavage. Car une dissolution concentrée de salpêtre n'enlève que les matières étrangères à ce sel. La formation de petits cristaux, qu'on appelle la cristallisation précipitée, est nécessaire non seulement pour la facilité du lavage, mais encore parce que les gros cristaux de salpêtre sont composés d'un grand nombre de petits, lesquels en s'appliquant les uns contre les autres produisent des cavités closes où il reste de l'eau-mère. 300 parties de nitre brut en fournissent 175 à 180 de nitre raffiné. On cherche naturellement à réaliser autant que possible le salpêtre qui reste dans les eaux-mères et dans les produits accessoires. On dessèche complètement les cristaux de salpêtre, pour la fabrication de la poudre, dans des chaudières que l'on échauffe. Le bas prix des potasses et le prix élevé du carbonate de soude permettent aujourd'hui de préparer avec avantage, en Prusse, du salpêtre et du carbonate de soude par la décomposition réciproque du carbonate de potasse et du nitrate de soude. Lorsqu'on mêle les dissolutions concentrées de ces sels dans le rapport nécessaire pour que la décomposition ait lieu complètement, le salpêtre se sépare en cristaux et le carbonate de soude qui reste dissous, s'extrait le mieux en hiver par voie de cristallisation.

Le salpêtre est incolore; sa saveur est fraîche, pi-

quante, et a un peu d'amertume. On peut l'obtenir facilement en grands cristaux transparens qui résultent souvent de la réunion de deux autres. Sa pesanteur spécifique est de 1,933. Il ne contient point d'eau. 100 parties d'eau dissolvent 13,32 parties de salpêtre à 0°; 29 parties à 18°; 76,6 parties à 45°, et 236 parties à 97°. Il fond à 350°; échauffé plus fortement, il abandonne de l'oxigène et il se produit du nitrite de potasse qu'une température élevée transforme en potasse ou en deutoxide de potassium suivant qu'on opère sans ou avec le contact de l'air.

L'oxigène n'étant retenu dans l'acide nitrique que par une faible affinité, le salpêtre opère des combustions très violentes. Projeté sur de la braise, il fuse ou détonne avec force, ce qui le fait reconnaître facilement. Si l'on fait un mélange de deux parties de nitre et d'une partie de fleurs de soufre et qu'on le verse dans un creuset chauffé au rouge, il y a une combustion si vive que l'œil ne peut en supporter la lumière. Dans beaucoup de cas il est possible de produire par la fusion avec du salpêtre des degrés d'oxigénation qu'aucun autre moyen ne permet de mettre en évidence, par exemple l'acide sélénique; car alors l'affinité de la potasse pour l'acide qui se forme concourt à l'action.

La poudre à canon. Les différens usages de la poudre, suivant le but dans lequel on l'emploie et la manière de la fabriquer, résultent non seulement d'expériences sans nombre, mais encore de la théorie basée sur l'observation des faits. En effet la poudre tire sa puissance de ce que la décomposition d'un mélange solide produit des gaz d'un volume plus de mille fois plus grand que celui du corps solide. Lorsque la réaction s'opère instantané-

ment, tous les obstacles qui ne peuvent résister à cette force doivent céder. Par exemple, un canon de fusil chargé, non pas de poudre ordinaire, mais d'un mélange capable de se décomposer très rapidement, éclate si la force est d'une certaine intensité. Cet effet s'observe le mieux sur les combinaisons qui détonnent facilement, telles que le chlorure d'azote dont une goutte, en se décomposant, brise le support et n'agit que peu à une certaine distance dans l'air; la même chose arrive avec l'argent fulminant. On peut déterminer la vitesse avec laquelle différentes substances se décomposent, en en opérant la combustion dans de longues rigoles qui serpentent çà et là. Au moyen d'une pareille expérience on trouve que l'argent fulminant se décompose avec beaucoup plus de rapidité que la poudre ordinaire. Dans la préparation de la poudre on doit par conséquent avoir égard à deux choses, savoir à l'espace qu'occupent les gaz produits et au temps dans lequel ils se forment.

Si l'on veut obtenir beaucoup de gaz au moyen d'une petite quantité de poudre, on peut mêler le soufre, le charbon et le salpêtre de telle sorte qu'il se produise du sulfure de potassium, de l'azote et du gaz oxide de carbone, ou bien que ce dernier soit remplacé par de l'acide carbonique. Dans le premier cas on doit prendre 201,165 de soufre (s) et 458,622 ($6\,c = 6.76,437$) de charbon sur 1266,952 de salpêtre [n^2 ($=177,036$) $+ 5o$ ($=500$) $+ o$ ($=100$) $+ k$ ($=489,916$)], et dans le second cas moitié moins de charbon (229,311); le premier dosage produirait 691,081 de sulfure de potassium ($k + s$), 177,036 d'azote (n^2) et 958,622 de gaz oxide de carbone ($6\,o + 6\,c$), et le deuxième, outre les mêmes quantités de sulfure de potassium et d'azote, 829,31

d'acide carbonique ($6\,o + 3\,c$). D'après ce dosage 100 parties de poudre devraient contenir

65,8 salpêtre			74,6
23,8 charbon		ou	13,5
10,4 soufre			11,9.

Le premier dosage a toujours été trouvé inconvenable. La poudre militaire de Prusse, composée de 75 de salpêtre, 11,5 de soufre et 13,5 de charbon, est la plus conforme au deuxième dosage; celles d'Angleterre et de France contenant 75 de salpêtre, 12,5 de soufre et 12,5 de charbon, en approchent beaucoup. D'après le deuxième dosage 100 parties de poudre devraient donner 10,13 d'azote et 48,8 d'acide carbonique, ou bien 1 mesure de poudre, en supposant que son poids soit à celui d'un volume d'eau égal au sien comme 9 : 10, fournirait 74 mesures d'azote et 226 mesures d'acide carbonique à 0° et sous $0^{m},76$. Dans ce calcul il faut en outre faire entrer en ligne de compte une petite quantité d'eau dont on ne peut entièrement débarrasser la poudre. Du reste il s'en faut de beaucoup que la poudre employée produise toute la quantité de gaz que le calcul indique, comme on le voit déjà, en tirant contre une feuille de papier, par les nombreux grains de poudre qui échappent à la combustion et qu'on peut recueillir de nouveau. En calculant la quantité des gaz, il faut avoir égard à ce que leur température est de plus de 1000° et que par conséquent une mesure de poudre donne environ 1500 mesures de gaz. Ces sortes de calculs ne sauraient être exacts; cependant, bien qu'ils puissent conduire à des résultats plus d'à moitié faux, ils servent à expliquer la cause des

effets de la poudre. Pour la poudre employée dans les mines on prend 65 parties de salpêtre, 20 parties de soufre et 15 parties de charbon. Dans cette poudre on n'a pas besoin d'éviter un excès de soufre qui attaque les armes.

En mêlant 4 parties de carbonate de potasse et une partie de soufre à 3 parties de salpêtre, on obtient une poudre qui, par la caléfaction, se décompose instantanément et avec une violente détonation; lorsqu'on échauffe le mélange dans une cuiller mince il se forme une dépression à l'endroit où la poudre était. En mêlant trois parties de salpêtre avec une partie de charbon de bois, on peut obtenir, suivant le plus ou moins de perfection du mélange et le plus ou moins de combustibilité du charbon, une masse qui ne fait que se consumer avec rapidité ou presque à l'instar de la poudre à canon, sans toutefois jamais détoner avec la même force. Le soufre détermine par conséquent la rapidité de la combustion et le charbon fournit les gaz et le calorique. Les charbons qui rendent peu de cendre et prennent aisément feu méritent la préférence. Le mode de carbonisation influe aussi sur la facilité avec laquelle les charbons s'enflamment. Le mieux est de distiller des branches d'environ 3/4 pouce d'épaisseur dont on remplit des étuis de tôle qu'on glisse dans des cylindres semblables à ceux qui sont en usage pour la fabrication du gaz de l'éclairage; dans ces appareils la température doit à peine s'élever au rouge. On laisse refroidir le charbon dans les étuis. En conduisant l'opération très lentement et interrompant la carbonisation à une certaine époque, on obtient un charbon brun dont la poudre se décompose avec beaucoup de vitesse.

Les trois substances peuvent être triturées et incorporées ensemble au moyen du battage, en laissant d'abord battre le charbon et ajoutant ensuite le salpêtre et le soufre. La pulvérisation se fait très souvent dans des tonneaux à l'aide de gobilles. On commence par broyer ensemble le charbon et le soufre avec des gobilles en bronze dans un tonneau que l'on fait tourner autour de son axe; ensuite on ajoute le salpêtre et 2 pour cent d'eau et l'on emploie des gobilles en étain; puis on étend la masse avec 4 pour cent d'eau sur une plaque ronde et horizontale en marbre, sur laquelle circulent des curseurs très lourds en fonte qui opèrent le mélange de la masse et la compriment en même temps. On porte alors la pâte solide dans un vaisseau carré, dont le fond, en parchemin ou en cuivre laminé, est criblé de trous; on met un curseur ou des billes sur la masse, et on agite la caisse çà et là pour que le gâteau soit forcé de passer à travers les trous par l'objet pesant qu'il supporte et qui entre également en mouvement. On assortit les grains obtenus de cette manière au moyen de deux tamis, dont l'un livre passage aux grains trop petits et dont l'autre retient ceux qui sont trop gros; les uns et les autres passent dans de nouveaux mélanges. On fait sécher à l'air ou dans une chambre échauffée à la vapeur la poudre dont les grains ont la grosseur requise. La poudre de chasse exige en outre l'opération du lissage qui consiste à la verser dans des tonnes agitées d'un mouvement de rotation autour de leur axe; par ce moyen les grains se polissent et acquièrent un lustre mat. On doit préserver la poudre avec soin de l'humidité qu'elle attire facilement comme font tous les corps poreux. L'inflammation de la poudre a lieu environ au rouge, par con-

séquent à la température nécessaire pour que le soufre prenne feu (p. 44, t. 1). On obtient l'effet le plus complet de la poudre quand il s'en décompose autant que possible à l'intérieur de l'arme; voilà pourquoi, lorsqu'on emploie les amorces de mercure fulminant, la charge n'a pas besoin d'être aussi forte que quand on opère l'inflammation par les moyens ordinaires.

Oxalate de potasse. On obtient l'acide oxalique combiné en trois proportions avec la potasse. Le bioxalate de potasse, appelé sel d'oseille, se rencontre dans diverses plantes dont le suc a une saveur aigre. On l'extrait de l'*oxalis oscetosella* et du *rumex acetosa*, plantes connues toutes deux et croissant spontanément dans la plupart des contrées d'Allemagne. On les récolte peu après la floraison et on en exprime le suc qu'on fait bouillir pour coaguler l'albumine végétale. On laisse celle-ci se déposer, on décante et on évapore la liqueur; par le refroidissement le sel se sépare en cristaux. On le purifie en le faisant cristalliser de nouveau. 100 livres d'oseille fournissent environ 20 livres de suc dont le rendement en sel est de 3/4 livre. Il est soluble dans 6 parties d'eau bouillante et dans 40 parties d'eau froide. Ce sel dissout le deutoxide de fer avec lequel il produit un sel double soluble d'oxalate de potasse et d'oxalate de deutoxide de fer; c'est pourquoi on l'emploie pour enlever les taches d'encre et de rouille.

En faisant réagir deux parties de sel d'oseille sur une partie d'acide nitrique étendu de deux parties d'eau, on obtient une dissolution d'où l'on retire du quadroxalate de potasse sous forme de beaux cristaux. On se procure le même sel en saturant une partie d'acide oxalique avec du carbonate de potasse et ajoutant à la dissolution trois

autres parties d'acide oxalique. Ce sel se rencontre fréquemment en mélange avec le sel d'oseille ordinaire; il est remarquable en ce qu'il contient quatre fois autant d'acide que le sel neutre. En général la potasse, en sa qualité de base la plus énergique, donne plus souvent que les autres bases des sels contenant le plus grand excès d'acide; c'est ainsi que, par exemple, la dissolution du chromate de potasse dans l'acide nitrique fournit, en beaux cristaux, un sel qui est du trichromate de potasse.

L'oxalate de potasse neutre s'obtient sous la forme de cristaux, en saturant de l'oxalate acide de potasse ou de l'acide oxalique avec du carbonate de potasse, évaporant et laissant refroidir la dissolution. Il est soluble dans 3 parties d'eau froide.

Sulfate de potasse. Dans la préparation de l'acide nitrique au moyen du salpêtre et dans celle de l'acide sulfurique on obtient comme produit secondaire une combinaison de potasse avec un excès d'acide; une forte chaleur rouge ou la saturation avec de la potasse le transforme en sel neutre dont 100 parties d'eau dissolvent 10 parties à 12° et 26 parties à 100°. On le retire de la dissolution en cristaux bien déterminables, exempts d'eau, décrépitant fortement par la chaleur, fusibles à une température élevée, et se distinguant parmi les sels par une grande dureté. Ce sel est insoluble dans l'alcool.

Le sulfate acide de potasse s'obtient en ajoutant au sel neutre une quantité d'acide égale à celle qu'il renferme déjà; il est très soluble dans l'eau froide, et plus soluble encore dans l'eau chaude. Arrosé d'alcool, il se décompose en sel neutre qui reste indissous et en acide

qui se dissout. Il contient 6,6 pour cent d'eau de cristallisation qu'il n'abandonne point par la caléfaction. Il fond à 200° ; une température plus élevée le décompose avec dégagement d'acide sulfurique. Au moyen de la dissolution aqueuse on l'obtient quelquefois en aiguilles d'un éclat soyeux; cependant il se prend d'ordinaire en cristaux volumineux dont la forme égale sous tous les rapports celle du soufre. En laissant refroidir le sel fondu on l'obtient également en gros cristaux qui correspondent à ceux du feldspath. Ce sel est donc une substance dimorphe. Les aiguilles n'ont pas encore été examinées. Lorsqu'on n'ajoute au sel neutre qu'environ moitié autant d'acide qu'il en contient, il se cristallise un sel qui tient le milieu entre les deux, quant au contenu en acide sulfurique. L'addition d'un peu plus d'eau qu'il n'en faut pour le dissoudre le transforme en sel neutre qui ne se dissout pas, et en sel acide.

Silicate de potasse. Je reviendrai sur cette combinaison dans une division à part, en traitant du verre.

Chlorate de potasse. Veut-on préparer quelques livres de chlorate de potasse, on développe le chlore dans un matras et on le conduit dans une dissolution de carbonate de potasse au moyen d'un large tube évasé inférieurement en entonnoir ou soudé par cette extrémité à un entonnoir. Veut-on le préparer en quantité plus grande, on emploie un vaisseau de plomb pareil à celui que je décrirai incessamment en traitant de la fabrication du chlorure de chaux, et on conduit le chlore dans la dissolution par un large tube de même métal. Le tube qui descend perpendiculairement dans le liquide est percé à sa partie supérieure d'un trou dans lequel s'adapte hermétiquement un bouchon traversé par

un bâton au moyen duquel on peut dégorger le tube.

Dans la première moitié de l'opération il se produit du bicarbonate de potasse, du chlorure de potassium, du chlorite de potasse, sur la formation duquel je reviendrai à propos du chlorure de chaux, et du chlorate de potasse. Le chlorure de potassium se sépare en majeure partie; c'est pourquoi, lorsque l'acide carbonique commence à se dégager avec force, on fait bien de décanter la dissolution qui surnage cette substance saline. On continue alors l'opération jusqu'à ce que la liqueur exhale une forte odeur de chlore, ou bien jusqu'à ce que la couleur rouge, produite au commencement dans la liqueur par une combinaison de manganèse, soit devenue jaune. On décante la liqueur refroidie de dessus les cristaux qu'on dissout dans 2 1/4 à 3 parties d'eau bouillante et qu'on abandonne au refroidissement; 100 parties d'eau à 104° dissolvant 58 parties de chlorure de potassium et 60 parties de chlorate de potasse, et 100 parties d'eau à 0° pouvant dissoudre 29,2 parties de chlorure de potassium et 3 1/3 parties de chlorate de potasse, le chlorure de potassium restera en dissolution et le chlorate de potasse se cristallisera. On répète la cristallisation pour obtenir le sel à l'état de pureté parfaite. Le chlorate de potasse détonant fortement lorsqu'on vient à le projeter sur des charbons ardens, on peut en reconnaître sans difficulté quelques traces qui restent avec le chlorure de potassium obtenu au commencement de l'opération; on les extrait facilement à l'aide d'un peu d'eau bouillante. On fait évaporer à moitié l'eau-mère du chlorate de potasse; par le refroidissement il s'en sépare alors du bicarbonate de potasse, du chlorate de potasse et du chlorure de potassium. On redissout ces corps et

on laisse cristalliser la liqueur pour obtenir le chlorate de potasse.

Ce sel, ainsi que je l'ai déjà rapporté, abandonne très facilement son oxigène. Lorsqu'après avoir enveloppé ensemble du chlorate de potasse et du phosphore dans un papier, on y applique un coup de marteau, il se fait une détonation très violente. Les huiles volatiles, le sucre, le soufre et plusieurs autres corps se comportent avec lui comme le phosphore. On a essayé de le substituer au salpêtre dans la fabrication de la poudre; mais le grand danger qu'on court en préparant une poudre pareille rend impossible cette manière d'utiliser le sel.

On peut le mêler intimement avec du soufre en gâchant les deux corps avec une quantité suffisante d'eau pour les mettre en bouillie. Lorsqu'après avoir fait sécher le mélange on le verse sur de l'acide sulfurique concentré dont on a mis quelques gouttes sur une plaque de verre, le soufre s'enflamme en se combinant avec les principes constituans de l'acide chloreux (pag. 115, t. 2) qui se décompose.

C'est sur cette expérience qu'est fondée la construction des briquets chimiques ordinaires. Les allumettes, pour ces briquets, se font avec du bois de sapin, qu'on divise d'ordinaire à l'aide d'une machine. On trempe l'un de leurs bouts d'abord dans du soufre et ensuite dans une bouillie préparée en broyant ensemble 30 parties de chlorate de potasse en poudre fine, 8 parties de soufre et 5 parties de gomme arabique, ajoutant de l'eau au mélange et finissant par y introduire du soufre atténué par la lévigation. On pétrit la masse avec assez de cinabre pour la colorer en rouge et afin qu'on voie très distinctement que le soufre de l'allumette est couvert

'une couche mince du mélange. Bien entendu qu'on oit dessécher entièrement les allumettes. Vient-on alors en plonger l'extrémité dans de l'acide sulfurique conentré, l'enveloppe rouge s'allume et met le feu au soure, qui à son tour enflamme le bois. On conserve l'acide ulfurique dans un petit flacon contenant de l'amiante. On y verse seulement assez d'acide pour imbiber l'amiante : en y enfonçant alors l'alumette on exprime la quantité d'acide nécessaire pour que l'inflammation 'opère. L'emploi de l'amiante a pour but d'empêcher que l'acide ne s'éparpille et de prévenir les dégats qu'il causerait s'il en tombait une goutte sur les vêtemens et sur d'autres objets. Il se fait actuellement, à Berlin, une consommation tellement grande de ces allumettes que, dans une seule fabrique, on emploie par jour plus de 50 livres de chlorate de potasse pour en confectionner. Pendant quelque temps on préparait des allumettes en introduisant de l'acide sulfurique dans un petit tube de verre, scellant celui-ci et le collant dans un papier avec le mélange rapporté ci-dessus; dès lors, pour obtenir du feu, on n'avait plus qu'à briser le verre au moyen d'un coup ou avec les dents. Une disposition semblable a été employée avec succès pour amorçer les armes.

On a aussi appliqué le chlorate de potasse à la préparation d'une poudre à percussion; je traiterai de cet usage du chlorate de potasse à propos du fulminate de mercure auquel on donne généralement la préférence dans ce moment.

Acétate de potasse. Ce sel s'obtient en saturant du vinaigre distillé avec du carbonate de potasse et évaporant la liqueur jusqu'à la consistance sirupeuse; refroidie lentement, cette liqueur donne des cristaux lamelleux, de

là l'ancien nom *terra foliata tartari;* refroidie rapidement, elle se prend en un sel pailleté. Le sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool et se résout en liquide à l'air. On ne peut le purifier par la cristallisation; on ne l'obtient à l'état pur qu'en le préparant avec des substances exemptes de matières étrangères. Comme il devient alcalin pendant l'évaporation, il faut y ajouter un peu de vinaigre; si la dissolution prend une couleur jaune on la fait bouillir avec du charbon.

Tartrate acide de potasse, tartre. Le tartre se trouve tout formé dans la sève des tamarins et des ceps de vigne; on l'obtient aisément en cristaux du suc des diverses parties des vignes, des raisins, des pampres, des feuilles, en l'évaporant un peu. Le tartre qu'on rencontre dans le commerce résulte du dépôt qui se forme dans les tonneaux contenant des vins acidules. Les vins acidules ne sont notamment que des dissolutions concentrées de tartre, lequel étant insoluble dans l'alcool, se sépare à mesure que le contenu des vins en alcool augmente soit par la fermentation lente, soit parce qu'à travers les parois des tonneaux comme à travers la vessie (p. 373, t. 1), il ne s'évapore que de l'eau et point d'alcool. Le sel se dépose contre les parois intérieures des tonneaux sous la forme d'une croûte qu'on abat lorsqu'elle est devenue assez épaisse et que les tonneliers démontent les tonneaux. Cette croûte, qui offre sur l'une de ses faces des cristaux distincts et achevés, se compose de tartre, de tartrate de chaux neutre, de lie *, et en général des substances qui se séparent du vin pendant

* La lie s'y trouve quelquefois en telle abondance que le tartre cru peut être employé en place de levure de bierre.

a clarification. Si le vin était rouge, le tartre en conerve le principe colorant qui lui donne la même teinte.

Pour le purifier on le fait d'abord moudre finement t on le verse ensuite dans de l'eau bouillante. Une artie de tartre exige, pour être dissoute, 14 parties 'eau bouillante et 180 parties d'eau froide. On laisse eposer quelques momens la dissolution chaude jusqu'à e qu'elle soit devenue claire; on la verse alors dans des ristallisoirs. On redissout dans l'eau bouillante la croûte ristalline et un peu colorée qui se forme par le refroiissement de cette liqueur, et l'on ajoute à la dissoluon 4 à 5 pour cent d'argile maigre (de l'argile mêlée e sable) qui produit un composé insoluble en se cominant avec la matière colorante. Dès que la dissolution est clarifiée, on la décante et on la fait évaporer jusqu'à e qu'il y apparaisse une peau cristalline; on la porte nsuite dans les cristallisoirs. Quand la cristallisation se rouve achevée, on expose les cristaux à la lumière du oleil; cette lumière les blanchit davantage en détruisant 'une manière plus complète le principe qui les colore. es eaux-mères servent à opérer de nouvelles dissoluions. Le tartre contient toujours du tartrate de chaux ont la quantité varie entre 2 et 5 pour cent, mais peut 'élever jusqu'à 14 pour cent; cette impureté est d'orinaire sans inconvénient. Le tartre pur ne s'obtient u'en combinant l'acide tartrique avec la potasse. Le artre contient 4 $^{3}/_{4}$ pour cent d'eau de cristallisation ue la chaleur ne lui fait point abandonner. Soumis à la istillation, il donne des produits qui diffèrent en raison e la température; indépendamment de l'acide acétique e l'eau et de l'huile pyrogénée, on obtient un acide articulier. La liqueur qui passe à la distillation du

tartre cru contient de l'ammoniaque provenant de la décomposition de la lie.

On obtient plusieurs sels importans en combinant des bases avec l'excès d'acide que contient le tartre. Car le tartrate de potasse fournit un grand nombre de sels doubles dont je décrirai les plus saillans à propos des bases qui y existent avec la potasse, telles que le deut-oxide de fer, l'alumine, l'oxide d'antimoine, etc. De même que l'oxide d'antimoine, qui joue le rôle d'acide à l'égard des bases énergiques, s'unit avec l'acide tartrique et avec le tartrate de potasse, de même l'acide arsénieux et l'acide borique s'y combinent. La combinaison du tartrate de potasse avec le tartrate d'acide borique ne se cristallise pas, et il paraît que l'acide borique peut s'unir en différentes proportions avec l'acide tartrique. Le sel double se distingue par sa grande solubilité dans l'eau. En prenant 4 parties de tartre pour une d'acide borique et laissant la combinaison se dessécher à l'air, on obtient seulement 4 $^1/_2$ parties de sel, parce que l'acide borique et le tartre laissent tous les deux échapper leur eau. La combinaison ainsi obtenue se dissout dans $^1/_4$ de son poids d'eau bouillante et dans $^3/_4$ d'eau froide. Une combinaison qui doit être rangée ici s'obtient en faisant dissoudre 3 parties de tartre et une de borax (borate de soude) dans 10 parties d'eau et évaporant la liqueur jusqu'à siccité. On obtient par là 3,6 parties de sel sec. Ce résidu forme une masse visqueuse et gluante, qui s'humecte à l'air et se dissout dans parties égales d'eau. Il consiste en un mélange de tartrate potassico-borique et de tartrate sodico borique, l'excès d'acide du tartre y étant combiné en même temps avec la soude et avec l'acide borique. Car le tartrate de soude forme

également avec le tartrate d'acide borique une combinaison qu'on obtient en ajoutant de l'acide borique à du tartrate acide de soude.

Tartrate neutre de soude. On peut se procurer ce sel comme produit secondaire dans la préparation de l'acide tartrique. On n'a pour cela qu'à filtrer et à évaporer la dissolution qui surnage le précipité obtenu en saturant l'excès d'acide du tartre avec du carbonate de chaux. On l'obtient d'ordinaire en neutralisant le tartre par le carbonate de potasse. On filtre la dissolution pour la séparer du sel de chaux indissous, et on l'évapore ordinairement jusqu'à siccité; cependant il est aisé d'en retirer de beaux et volumineux cristaux qui ne s'altèrent point à l'air si celui-ci n'est pas très humide. Il se dissout facilement dans l'eau. Sur la même quantité de potasse, le tartre contient une quantité d'acide double de celle qui entre dans la composition du tartrate neutre de soude.

Potassium et soufre.

Le potassium et le soufre se combinent en cinq proportions différentes: le premier sulfure correspond à l'oxide et le troisième au deutoxide. On peut obtenir ces combinaisons d'une manière directe, en échauffant ensemble du potassium et du soufre, ou bien en réduisant du sulfate de potasse au moyen de l'hydrogène, dans une boule de verre, et faisant fondre le protosulfure qui résulte de là avec différentes proportions de soufre. Indépendamment de ces méthodes, il en existe plusieurs autres. Trois de ces combinaisons sont d'une importance particulière.

Protosulfure de potassium. Ce sel ne s'obtient pas

seulement au moyen de l'hydrogène, mais encore par la calcination du sulfate de potasse avec du charbon dans des vaisseaux clos. Il fond à une température un peu élevée et forme en refroidissant une masse cristalline et rouge de cinabre. Lorsqu'après avoir mêlé intimement 2 parties de sulfate de potasse avec 1 partie de noir de fumée on élève le mélange à une forte température rouge, l'excès de charbon dont on s'est servi fait que le sulfure de potassium obtenu se trouve dans un état de division extrême et qu'un atome de la masse exposé à l'air prend feu : c'est donc un pyrophore (p. 230, t. 1). Les acides décomposent le protosulfure de potassium de telle sorte qu'il en résulte du gaz hydrogène sulfuré et un sel de potasse, sans que du soufre se dépose. Comme cependant, lors de sa préparation, une petite quantité de la silice des vaisseaux produit, avec la potasse du sulfate de potasse, un peu de silicate de même base et un degré supérieur de sulfuration, celui-ci donne lieu à une séparation de soufre lorsqu'on vient à ajouter un acide.

Tritosulfure de potassium. Lorsqu'après avoir mêlé 100 parties de carbonate de potasse anhydre avec 58,22 parties de soufre, on maintient le tout à une faible température rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique et que la masse entre en fusion tranquille, les $^3/_4$ de la potasse cèdent leur oxigène à $^1/_{10}$ du soufre pour former de l'acide sulfurique, qui en se portant sur l'autre quart de la potasse produit du sulfate de cette base, et les trois parties de potassium se combinent avec les $^9/_{10}$ du soufre et développent du tritosulfure de potassium. Si l'on emploie une plus grande quantité de carbonate de potasse, il se forme toujours le même

degré de sulfuration, et l'excès du carbonate de potasse mis en jeu reste indécomposé. Le tritosulfure de potassium fond non seulement avec le carbonate, mais encore avec le sulfate de potasse, de manière que ces combinaisons se dissolvent réciproquement. Lorsqu'on échauffe ce mélange jusqu'au rouge, il laisse dégager de l'acide carbonique et donne naissance à un degré inférieur de sulfuration.

Quintisulfure de potassium. Ce corps s'obtient par la fusion de 100 parties de carbonate de potasse avec 94 parties de soufre. La combinaison s'opère déjà au point de fusion du soufre; si l'on a employé un excès de soufre, on peut le séparer par voie de sublimation. La décomposition est la même que pour la combinaison précédente, si ce n'est qu'il se forme un degré supérieur de combinaison. Lorsqu'après avoir mêlé le protosulfure de potassium avec du soufre en excès, on échauffe le mélange, il se sublime assez de soufre pour qu'on obtienne cette combinaison pour résidu; lorsqu'on fond ensuite ce résidu avec une plus grande quantité de soufre, il se forme, par le refroidissement, deux couches, dont l'inférieure est du quintisulfure de potassium et la supérieure du soufre pur.

La couleur hépatique que présente ce mélange de sulfate de potasse et de sulfure de potassium, lorsqu'il s'est figé, lui a valu le nom de foie de soufre (*hepar sulphuris*); le foie de soufre de la pharmacopée prussienne, pour lequel on prend 2 parties de carbonate de potasse et une partie de soufre, consiste en tritosulfure de potassium, en sulfate de potasse et en un peu de carbonate de cette base.

Lorsqu'on échauffe de l'hydrate de potasse avec du

soufre, il se forme de l'hyposulfite de potasse et du sulfure de potassium. Le même phénomène s'opère en faisant bouillir une dissolution concentrée de potasse avec du soufre. Les deux tiers de la potasse abandonnent leur oxigène au soufre, et cette réaction produit du sulfure de potassium et de l'hyposulfite de potasse (p. 83, t. 2). Si l'on prend un excès de soufre, le degré supérieur de sulfuration se produit. On emploie cette dissolution pour préparer le soufre précipité. Lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique dilué, le sulfure de potassium se décompose le premier : du gaz hydrogène sulfuré devient libre, du soufre se précipite et du sulfite de potasse reste; ensuite l'hyposulfite de potasse, décomposé à son tour, laisse dégager de l'acide sulfureux et produit pareillement du sulfate de potasse et du soufre, dont l'un reste et l'autre se dépose. L'acide sulfureux développe de l'eau et du soufre en réagissant sur l'hydrogène sulfuré qui existe encore dans la dissolution. Si l'hyposulfite de potasse et le sulfure de potassium se décomposaient en même temps, il ne se précipiterait que du soufre et il ne se formerait que du sulfate de potasse, parce que l'hydrogène sulfuré trouverait la quantité d'acide sulfureux nécessaire pour se changer en eau et en soufre. J'ai déjà rapporté précédemment (p. 223, t. 2) les autres phénomènes qu'opère la décomposition du sulfure de potassium.

Toutes les combinaisons du soufre avec le potassium étant solubles dans l'eau, il est extrêmement probable que les sulfures, les chlorures, les bromures et d'autres composés de même espèce se dissolvent dans l'eau sans éprouver de décomposition. Car si cette dissolution s'opérait avec formation de potasse on devrait admettre

autant de combinaisons de soufre et d'hydrogène qu'il y a de degrés de sulfuration; or, l'existence de ces combinaisons n'a pas encore pu se démontrer jusqu'ici.

Les sels du sulfure de potassium.

Hydrosulfate de sulfure de potassium. Cette combinaison se produit en versant une dissolution de potasse dans une cornue tubulée et y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus. Après qu'on a évaporé la liqueur jusqu'à la consistance de sirop, le sel s'en sépare en cristaux par le refroidissement. Exposé à l'air, il tombe en déliquescence.

Le sulfure de potassium se combine en outre avec le sulfure de carbone et avec un grand nombre de sulfures métalliques. Je ne décrirai ces combinaisons qu'à propos des sulfures métalliques eux-mêmes.

Potassium et chlore.

Chlorure de potassium. On l'extrait des eaux-mères de différentes sources salées, comme je le rapporterai plus loin. De plus, le sel qui reste dans l'eau mère obtenue en raffinant le salpêtre consiste principalement en chlorure de potassium; les potasses du commerce en renferment aussi. On l'obtient encore en décomposant les savons de potasse avec du chlorure de sodium pour les convertir en savons de soude. On consomme ce chlorure de potassium impur dans la fabrication de l'alun; j'y reviendrai à propos de ce dernier sel. L'addition d'une partie de chlorure de potassium pulvérisé à quatre parties d'eau abaissant la température de 11°,4, tandis qu'une égale quantité de sel marin ne produit

qu'un abaissement de 1°,9, on a employé le thermometre comme moyen d'essai pour le contenu en chlorure de potassium. Cette méthode est applicable lorsque le sel sert à faire des glaces. Dans les fabriques d'alun il vaut mieux déterminer la quantité d'alun que produit un poids déterminé du mélange salin, quand on l'ajoute à un extrait concentré de la terre d'alun grillée.

Iodure de potassium. Cette combinaison s'obtient en ajoutant de l'iode à une dissolution de potasse (tom. 2, p. 110). On fait rougir l'iodate de potasse qui se sépare, afin de le transformer en iodure de potassium, on évapore la dissolution de ce dernier composé, et on chauffe également le résidu au rouge, pour décomposer l'iodate de potasse qui peut y exister. On dissout dans l'eau l'iodure de potassium obtenu de cette manière et on évapore la liqueur. Il est facile de l'obtenir en cristaux cubiques avec les faces secondaires de cette forme. L'iodure de potassium, de même que plusieurs autres combinaisons de l'iode, dissout aisément de l'iode en produisant une dissolution colorée en brun.

Cyanure de potassium. La manière la plus facile de le préparer consiste à dépouiller le cyanure double de potassium et de fer (lessive du sang) de son eau de cristallisation au moyen d'une douce chaleur, et à le faire rougir dans une cornue en fer, semblable à celle qu'on emploie pour la distillation du potassium (t. 3, p. 12). Le cyanure de fer se décompose et on continue la caléfaction, sans augmenter la température, tant qu'il se développe des gaz; le gaz azote se dégage, le cyanure de potassium, qui reste, entre en fusion et se sépare en majeure partie du carbure de fer, et l'on cherche à dissocier autant que possible les petits cristaux d'avec la

masse noire qu'on pulvérise pour l'épuiser avec de l'eau. On fait évaporer la dissolution filtrée, dans une cornue, jusqu'à apparition d'une peau cristalline; par le refroidissement, il s'en sépare du cyanure de potassium en cristaux cubiques avec les faces secondaires de cette forme. On peut l'employer très bien pour préparer d'autres cyanures métalliques en précipitant les dissolutions des métaux avec celle du cyanure de potassium.

II. SODIUM.

A + 58° le sodium est mou, à 90° il fond, à la température ordinaire il est malléable et se laisse couper, à une température plus basse il présente une cassure cristalline, et au rouge il se sublime; il est plus volatil que le potassium. Il a une couleur blanche argentine; sa pesanteur spécifique est de 0,9348 à 15°.

Le sodium se prépare exactement de la même manière que le potassium. On obtient un mélange intime de charbon et de carbonate de soude en faisant rougir de l'acétate de soude. On trouve ordinairement ce sel dans le commerce, mais on peut aussi se le procurer en saturant du carbonate de soude avec du vinaigre de bois. Comme il faut suivre rigoureusement la marche tracée à propos du potassium, dans la préparation ainsi que dans la distillation du sodium, je n'ai rien à ajouter sous ce rapport. Le sodium étant plus volatil que le potassium, se réduit à une température plus basse, et par suite plus aisément, que ce dernier métal.

Sodium et oxigène.

Exposé à l'air, le sodium s'oxide peu à peu; échauffé

jusqu'au rouge, il s'enflamme. Projeté sur de l'eau, il s'oxide sans prendre feu; humecté avec un peu d'eau ou mis en contact avec un liquide visqueux, il opère néanmoins ce dernier phénomène.

Le sous-oxide, l'oxide anhydre et le suroxide de sodium se préparent comme les composées analogues de potassium auxquels ils ressemblent beaucoup.

La composition de la soude a été déterminée de la même manière que celle de la potasse: 100 parties de sodium y sont combinées avec 34,37 parties d'oxigène; la soude contient par conséquent 25,58 pour cent d'oxigène.

Le nom de *natron* vient de νίτρον, lessive, sel de lessive, et celui-ci de νίζω, νίπτω ronger par des corrosifs, laver; de νίτρον dérive νιτρόω laver au moyen de lessive. Le mot νίτρον ne pouvait donc jamais désigner du salpêtre chez les Grecs; ce n'est que chez les Romains qu'on appelait en général nitrum les sels efflorescens, et c'est là ce qui plus tard a valu au salpêtre le nom de nitre.

Les sels de la soude.

Hydrate de soude. On l'obtient absolument de la même manière que l'hydrate de potasse, excepté qu'il faut employer un peu plus de chaux:

$$667,334\,(\dot{na}\ \ddot{c}) : 356,019\,(\dot{ca}) :: 100 : 53,3.$$

L'hydrate de soude ($\dot{na}\ \dot{h}^2$) ressemble presque sous tous les rapports à l'hydrate de potasse. Lorsqu'on l'échauffe, il retient, comme ce dernier, une proportion ou 22 1/3 pour cent d'eau, et il se volatilise à

une forte température rouge. De sa dissolution concentrée dans l'eau il se cristallise une combinaison avec plus d'eau. Exposé à l'air, il se liquifie d'abord en attirant de l'eau pour reprendre après quelque temps la forme solide par l'absorption d'acide carbonique. Le carbonate de soude s'obtenant avec beaucoup plus de facilité à l'état pur et surtout exempt d'acide silicique, toutes les fois qu'il est indifférent d'employer la potasse ou la soude, il faut donner la préférence à cette dernière.

La soude est une base plus faible que la potasse : en ajoutant de la potasse à du sulfate de soude on obtient de la soude et du sulfate de potasse.

Sulfate de soude, sel de Glauber. Le commerce nous offre le sulfate de soude neutre ($\dot{na}\,\dddot{s} + 10\,aq$) tout-à-fait pur, sous la forme de cristaux volumineux, transparens, d'une saveur d'abord fraîche et ensuite amère, contenant 55,76 d'eau dans laquelle ils se fondent en liquide clair, et qu'ils perdent par efflorescence à l'air. A l'instar du séléniate de soude, ce sel cristallise sans eau d'une dissolution dont la température dépasse 33°. Sa solubilité dans l'eau a déjà été relatée précédemment (p. 372, t. 1); il est insoluble dans l'alcool. A la température ordinaire et au-dessous il cristallise avec 10 atomes d'eau; on l'obtient combiné avec moins d'eau d'une dissolution échauffée à un point qui est vraisemblablement compris entre 20—33°; il entre en fusion à la température rouge.

Le sulfate de soude neutre se rencontre dans l'eau de mer, dans les eaux salées, dans les sources minérales et en général dans les eaux de source. En France on le prépare en décomposant le sel de cuisine. A cet effet on emploie un four à réverbère, lorsqu'on ne

peut utiliser l'acide muriatique. Après avoir introduit le sel de cuisine sur la sole, on y fait tomber l'acide sulfurique. Pour se débarrasser des vapeurs d'acide muriatique, qui s'échappent de la cheminée du four à réverbère et détruiraient la végétation des terres voisines, on a coutume de les diriger dans des carrières de pierre calcaire souterraines où elles développent du chlorure de calcium et de l'acide carbonique, ou bien de les conduire dans des rivières ou dans des ruisseaux. On provoque le tirage en échauffant une cheminée d'appel particulière. Veut-on recueillir l'acide muriatique, on opère la décomposition du sel de cuisine dans des cylindres de fer semblables à ceux qu'on emploie pour le salpêtre. En Prusse, où la consommation du sulfate de soude, ainsi que celle de l'acide muriatique impur sont insignifiantes et où le prix des objets en verre est en général très bas, on décompose ordinairement le sel de cuisine dans des cornues de verre à l'aide de fourneaux de galère (p. 39, t. 2). L'acide muriatique est alors très pur, mais le sulfate de soude contient un excès d'acide, et il faut le faire rougir avec la quantité nécessaire de sel marin pour obtenir le sel neutre.

A Schening on décompose le sel marin avec du sulfate de protoxide de fer (vitriol de fer), en mêlant ensemble les dissolutions concentrées de l'un et l'autre sel à une température basse, pendant l'hiver. Le sulfate de soude se cristallise presque en totalité et du protochlorure de fer reste dans la liqueur avec du sel marin non décomposé.

En faisant rougir ensemble du vitriol de fer et du sel de cuisine dans le four à réverbère, on obtient également du sulfate de soude; du deutochlorure de fer et de

l'acide hydrochlorique se volatilisent et il reste du deutoxide de fer.

Dans différentes salines, par exemple, à Schœnebeck, ainsi que je le rapporterai dans le chapitre du sel marin, on extrait le sulfate de soude tant de l'eau-mère que des écailles de l'eau salée. On verse à plusieurs reprises de l'eau sur les écailles dans de grandes caisses; ce qui ne se dissout pas n'est pour ainsi dire que du gypse. On reporte les dissolutions non saturées sur des écailles nouvelles; quant aux dissolutions saturées on les rassemble dans un grand réservoir où le sulfate de soude se cristallise pendant l'hiver, à une température très basse. Plus le froid est intense plus on obtient de sel de Glauber. La liqueur qui reste fournit par la concentration du sel marin, de l'eau-mère et des écailles; on mêle ces deux derniers respectivement avec l'eau-mère et les écailles de l'eau salée. L'eau-mère de l'eau salée rend en hiver du sulfate de soude, et la dissolution superstagnante donne du sel marin par l'évaporation qu'on prolonge jusqu'à ce qu'on remarque qu'il se sépare un autre sel.

De la dissolution, qu'on laisse alors couler dans un réservoir, il se cristallise, par le refroidissement, du sulfate de potasse et du chlorure de potassium; après quoi l'on obtient encore du sel marin par l'évaporation de la liqueur. L'eau-mère concentrée qui reste ne renferme point de chaux, mais bien de l'hydrochlorate de magnésie, dont une partie se sépare en cristaux par le refroidissement. On fait dissoudre, dans des vaisseaux en fer, avec de l'eau à 33°, le sel de Glauber des écailles qui est plus pur que celui de l'eau-mère; on laisse refroidir la dissolution dans des tonnes, et cristalliser le

sel sur des bâtons. Le chlorure de potassium et le sulfate de potasse servent à la fabrication de l'alun. On décompose le muriate de magnésie avec de la chaux; le chlorure de calcium et la magnésie qui résultent de là s'emploient respectivement dans la fabrication du sel ammoniac et dans la préparation du sulfate de magnésie. Le muriate de magnésie est mêlé avec une petite quantité d'hydrobromate de même base. En traitant de ce sel, je rapporterai la manière dont on en extrait du brôme.

Bisulfate de soude. On l'obtient en gros cristaux transparens en ajoutant au sel neutre autant d'acide qu'il en contient déjà, et faisant évaporer la dissolution jusqu'à ce qu'elle ait atteint le degré de concentration nécessaire pour cristalliser. Si l'on n'ajoute que moitié autant d'acide au sel neutre, il se produit en beaux cristaux un sel acide contenant une moindre quantité d'acide que le bisulfate de soude.

Carbonate de soude. Le carbonate de soude neutre est d'une très grande importance, non seulement sous le rapport théorique, mais encore sous celui de ses applications aux arts. Le commerce nous l'offre tout-à-fait pur et en gros cristaux ($\dot{na}\ \ddot{c} + 10\,aq$) qui s'effleurissent à l'air. Ce sel se dissout dans deux parties d'eau froide et une partie d'eau bouillante. En laissant la dissolution saturée se cristalliser à la température ordinaire et au-dessous, on obtient le sel ordinaire qui contient 62,9 pour cent d'eau; si la dissolution renferme de l'hydrate de soude, celui-ci se sépare également en beaux cristaux, qui ne s'effleurissent pas et dans lesquels l'oxigène de la base est à celui de l'eau comme 1 : 7. Fait-on cristalliser la dissolution à une température éle-

vée, les cristaux qu'on obtient renferment 17,74 pour cent d'eau. En évaporant la dissolution sans discontinuer de la faire bouillir, on obtient ce qu'on désigne sous le nom de farine de soude, qui contient à peu près la même quantité d'eau. Lorsqu'on échauffe les cristaux ordinaires, il se sépare une portion de carbonate de soude qui abandonne à une autre portion du sel une partie de son eau dans laquelle celle-ci se dissout. A une faible température rouge, le carbonate de soude fond en un liquide clair qui se prend en cristaux en refroidissant.

Le carbonate de soude s'extrait en petite quantité de la cendre des plantes marines, mais à l'ordinaire on le fabrique avec le sulfate de soude.

De même que les plantes terrestres contiennent de la potasse, de même les plantes qui croissent sur les bords de la mer renferment de la soude, unie à un acide végétal et attirée de l'eau salée. Pour extraire le carbonate de soude, on récolte particulièrement la *salsola soda*, on la fait sécher fortement et on la brûle dans des fosses. La masse solide et fondue vient principalement de l'Espagne et porte le nom de *barilla*; elle renferme 25 à 30 pour cent de carbonate de soude. On nomme *kelp* une cendre qu'on obtient en Angleterre par la combustion de diverses espèces de *salsola*; *wareck*, une soude provenant de l'incinération de diverses espèces de *fucus*. Les deux dernières espèces de *soude* sont très pauvres en carbonate de soude. Le carbonate de soude impur se nomme *soude* (Soda) ou *sel de soude* (Sodésaltz); *sodé*, *soedé* ou *soud* vient de *sieden* (bouillir) et signifie une liqueur qu'on a fait bouillir.

On se procure le carbonate de soude au moyen de la

soude comme on extrait le carbonate de potasse de la cendre des plantes terrestres; le carbonate de soude s'obtient le plus complètement de l'eau-mère à une température très basse. L'eau-mère du *wareck* contient un peu d'iodure de sodium. (Voir *iodure de sodium*).

Le prix du sel marin et celui du sulfate de soude étant beaucoup plus bas que celui du carbonate de soude, on a fait des expériences innombrables pour l'en extraire. En mêlant 4 parties de litharge (oxide de plomb) avec une dissolution de 1 partie de sel marin dans 4 parties d'eau, et les y laissant pendant un jour, on obtient de la soude et une combinaison de chlorure de plomb avec de l'oxide du même métal. Dans des murs humides il se fait une décomposition semblable entre le sel marin et la chaux du mortier; mais la soude ne tarde pas à attirer de l'acide carbonique et à s'effleurir sur les parois. Il suit de ces phénomènes, que la soude, et par conséquent aussi le carbonate de soude, peuvent s'obtenir directement au moyen du sel marin; mais ce procédé n'offre point d'avantages. C'est pourquoi on se sert du sulfate de soude dont j'ai déjà rapporté la fabrication. Le sulfate de soude se transforme le plus complètement en carbonate, lorsqu'on fait fondre peu à peu 1,000 livres d'un mélange contenant 100 parties de craie et 55 parties de charbon sur 100 parties de sulfate de soude, dans un four à réverbère (t. 1, p. 262) ayant 10 pieds de longueur et 4 pieds de largeur. Dès que la masse entre en fonte, il s'en dégage sans interruption des bulles de gaz oxide de carbone qui viennent brûler avec une flamme bleue au contact de l'air. On maintient le mélange à l'état pultacé et on le brasse avec force jusqu'à ce qu'une portion de la masse qu'on

retire et qu'on laisse refroidir présente un grain uniforme. On retire alors la matière demi-fluide du four, au moyen d'un ringard, et on la brise en morceaux dès qu'elle s'est refroidie. Elle consiste en un mélange de carbonate de soude, de sulfo calcate de chaux, d'un peu de sulfure de sodium et d'une petite quantité de sulfate de soude, de sel marin et de charbon non altérés. La réaction qui a lieu dans le four consiste en ce que le charbon se combine avec l'oxigène de l'acide sulfurique et de la soude, en même temps que le soufre s'empare du calcium et que l'oxigène et l'acide carbonique se portent sur le sodium. Le sulfure de calcium étant un peu soluble dans l'eau, se dissoudrait avec le carbonate de soude et le décomposerait, si l'on versait de l'eau sur la masse fondue; la combinaison de 1 atome de chaux et de 2 atomes de sulfure de calcium est au contraire insoluble dans ce liquide. Sur 1 atome de sulfate de soude ($na \,.\, o + s\, 3\, o = 892{,}062$) il faut par conséquent prendre 1 ½ atome de carbonate calcaire [$1\ ^1/_2\ (ca \,.\, o + c\ 2\ o) = 1\ ^1/_2 \,.\, 632{,}456 = 948{,}684$], et l'on doit employer un peu plus de charbon qu'il n'en faut pour qu'il se forme du gaz oxide de carbone.

Pour extraire de ces soudes brutes le carbonate de soude qu'elles contiennent, on fait moudre la masse concassée sous une meule verticale, et on la tamise ensuite. On lessive la poudre impalpable comme les cendres dont on veut extraire la potasse, sauf qu'on réitère quatre fois le lavage à l'eau pure. On fait évaporer cette dissolution dans un bassin pareil à ceux qu'on emploie pour le salin. A mesure que le carbonate de soude commence à se séparer on le retire au moyen d'une écumoire, et quand on a laissé convenablement

égoutter la liqueur adhérente, on le fait sécher soit dans des étuves soit dans des fours à réverbère. Si on laisse refroidir la dissolution concentrée, le sel aqueux s'en sépare en gros cristaux; on a coutume de profiter de l'hiver pour le préparer. Afin de diminuer les frais de transport, on dessèche ordinairement ces cristaux dans des chaudières plates en les y échauffant. J'ai déjà rapporté la préparation du carbonate de soude au moyen du nitrate de cette base (p. 32, t. 3); je décrirai encore une autre méthode à propos du sel ammoniaque.

La nature nous offre dans différens endroits le sesquicarbonate de soude, désigné sous le nom de *trona* ($\dot{na} \cdot \ddot{c}^{1,5} + 2\,\dot{h}^2$); par exemple, en Égypte, en Honggrie près de Debreczin et au Mexique. Pendant la saison pluvieuse il s'y rassemble dans des bassins une dissolution de carbonate de soude dont l'eau s'évapore au retour des chaleurs. Ce sel est inaltérable à l'air et l'oxigène de la base y à est celui de l'eau comme 1 : 2.

On obtient le bicarbonate de soude ($\dot{na}\,\ddot{c}^2 + 2\,\dot{h}^2$), comme on prépare le bicarbonate de potasse, en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers une dissolution concentrée de carbonate de soude; n'étant soluble que dans 13 parties d'eau froide le bicarbonate produit se sépare de la liqueur sous forme d'un précipité cristallin. Il ne s'altère pas à l'air. On peut se le procurer en gros cristaux en se servant d'une dissolution étendue de carbonate de soude.

Nitrate de soude. On l'obtient à l'état pur et en cristaux rhomboïdaux transparens, en ajoutant de l'acide nitrique à du carbonate de soude et laissant refroidir la dissolution concentrée. Dans le district d'Atacama, non loin du port Yquique au Pérou (3 journées de la Con-

ception), il se rencontre en couches plus ou moins épaisses d'une étendue de plus de 30 milles et couvertes d'argile. On l'apporte maintenant en Europe en quantité tellement grande et si pur et à si bas prix qu'on le substitue généralement au salpêtre dans la préparation de l'acide nitrique. Comme il attire l'humidité de l'air, on ne peut l'employer pour fabriquer la poudre à canon; d'ailleurs la poudre préparée avec ce sel brûle plus lentement que la poudre ordinaire. C'est pourquoi on se sert du nitrate de soude pour composer le salpêtre dont on a besoin dans les fabriques de poudre (p. 32, t. 3). Soumis à l'action de la chaleur, il abandonne de l'oxigène et se transforme en nitrite de soude (p. 44, t. 2).

Phosphates de soude. Le sousbiphosphate de soude [*] s'obtient en ajoutant du carbonate de soude à la dissolution du phosphate acide de chaux obtenu par la décomposition des os au moyen de l'acide sulfurique (p. 53, t. 1), et en continuant cette addition aussi long-temps qu'il se produit encore une effervescence et un précipité. L'acide carbonique est expulsé, du phosphate de chaux basique se précipite, et la dissolution contient du phosphate de soude ordinaire. Un peu de gypse, contenu dans la dissolution fait qu'il se précipite une légère quantité de carbonate de chaux et que la liqueur renferme un peu de sulfate de soude. Par l'évaporation et le refroidissment on peut obtenir le sousbiphosphate de soude en gros et beaux cristaux ($2\dot{na} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{p}^{2} + 24\dot{h}^{2}$) qui s'effleurissent à l'air, se dis-

[*] Phosphate de soude ordinaire ou neutre. J'ai changé cette nomenclature impropre ; car il convient d'appeler neutres les sels formés d'un atome d'acide et d'un atome de base.

(*Note du Traducteur.*)

solvent dans 2 parties d'eau bouillante et dans 4 parties d'eau froide, réagissent à la manière des alcalis et se fondent dans leur eau de cristallisation. On le rend complètement exempt du sulfate de soude qu'il contient en le faisant cristalliser de nouveau. Si on laisse cristalliser la dissolution du sousbiphosphate de soude à une température d'environ 30°, on obtient des cristaux inaltérables à l'air ($^2\dot{na}\,\overset{\therefore}{p}^2 + 16\,\dot{h}$).

Lorsque à ce sel on ajoute un peu plus de moitié autant de base qu'il en contient déjà, la dissolution concentrée fournit des cristaux de sous-triphosphate de soude ($^3\dot{na}\,\overset{\therefore}{p}^2$); en y ajoutant une proportion d'acide égale à celle qu'il renferme, on retire le phosphate de de soude neutre ($\dot{na}\overset{\therefore}{p}^2 + 4\,\dot{h}^2$) de la dissolution concentrée.

J'ai déjà rapporté plus haut (p. 98, t. 2) les changemens remarquables, que la caléfaction opère dans les propriétés du sous-biphosphate de soude.

Chlorate de soude. Ce sel s'obtient en mêlant une dissolution concentrée de chlorate de potasse avec une dissolution également concentrée de tartrate acide de soude, en proportions telles, qu'il se forme du tartrate acide de potasse, qui se sépare, et du chlorate de soude, qui, au moyen de l'évaporation, se cristallise de la liqueur en beaux tétraèdres. On réalise le mieux ces proportions en prenant 1 atome de carbonate de soude et 2 atomes d'acide tartrique sur 1 atome de chlorate de potasse, ou bien en neutralisant d'abord 1 atome de carbonate de soude avec de l'acide tartrique et ajoutant ensuite la même quantité d'acide qu'il a fallu pour la neutralisation.

Borate de soude, borax. Le commerce nous offre ce sel en grandes masses cristallines. Il est soluble dans

2 parties d'eau bouillante et dans 12 parties d'eau froide; la dissolution réagit à la manière des alcalis et donne une saveur douceâtre et lixivielle. Lorsqu'on laisse la dissolution cristalliser à la température ordinaire, les cristaux ($\dot{na}\ \dddot{b}^2 + 10\ \dot{h}^2$) qu'on obtient et dont la forme est un prisme rhomboïdal oblique renferment deux fois autant d'eau que les cristaux octaédriques ($\dot{na}\ \dddot{b}^2 + 5\ \dot{h}^2$), qui se cristallisent entre 56 et 70°. Au contact de l'air le borax ordinaire s'effleurit un peu à la surface; soumis à l'action de la chaleur, il éprouve la fusion aqueuse, se boursouffle en exhalant son eau de cristallisation et forme une masse spongieuse qui, à une température plus élevée, entre en fusion ignée en produisant un verre limpide. Ce verre dissout un grand nombre d'oxides métalliques dont les moindres parcelles le colorent. Au moyen de la couleur on peut reconnaître le métal, de sorte que le borax offre un sel important pour des essais au chalumeau. Comme il serait impossible de souder ensemble deux pièces métalliques recouvertes d'une couche d'oxide, lorsqu'on veut réunir ainsi des métaux, on emploie le borax pour dissoudre les oxides et protéger les surfaces à joindre contre l'oxidation.

Le borax se trouve tout formé dans la nature en Transylvanie, en Tartarie et en Chine; on en retirait autrefois la majeure partie de quelques lacs du Thibet. Il se rencontre en cristaux dans le commerce, et y porte le nom de *tinckal*. Dans cet état il renferme une matière graisseuse qui se trouve presque toute rassemblée à sa surface. Pour l'obtenir à l'état pur, on le pulvérise, et, après l'avoir mis sur un filtre, on le lave au moyen d'une lessive de soude très faible qui dissout la substance grasse. Alors on le fait

dissoudre dans de l'eau et on ajoute à la dissolution concentrée 12 parties de carbonate de soude pour 100 parties de tinckal. Dès que le précipité produit s'est bien déposé, on le filtre et on laisse refroidir très lentement le liquide dont on doit employer de grandes masses pour obtenir des cristaux volumineux, après l'avoir fait couler dans de larges vaisseaux infundibiliformes, doublés intérieurement de plomb.

On prépare actuellement le borax en décomposant du carbonate de soude avec de l'acide borique, qu'on exploite en Toscane (p. 141, t. 2). On fait à cet effet dissoudre, dans un vase spacieux, 1200 parties de carbonate de soude cristallisé par 1000 livres d'eau et l'on ajoute 1000 livres d'acide borique à la dissolution. On redissout dans l'eau le borax qui se cristallise presqu'en totalité par un prompt refroidissement, et on fait passer l'eau-mère dans l'opération subséquente. A la dissolution du borax on ajoute encore du carbonate de soude, savoir $^1/_{10}$ de la quantité employée précédemment, et on la met se cristalliser.

Acétate de soude. En saturant de la soude avec de l'acide acétique, évaporant la dissolution et la laissant refroidir, on obtient ce sel en beaux cristaux ($\dot{na}\ \bar{A} + 6\ \dot{h}^2$), qui n'éprouvent aucune altération de la part de l'air, ont une saveur âcre, agréable et salée, et se dissolvent dans 2,8 parties d'eau froide et dans un peu moins de 1 partie d'eau bouillante. On l'obtient comme produit accessoire dans la purification du vinaigre de bois (p. 146, t. 2).

Tartrate de potasse et de soude. En saturant une dissolution de carbonate de soude avec du tartre pulvérisé, laissant s'éclaircir la dissolution, attendu qu'il se sépare

du carbonate de chaux, la filtrant, l'évaporant jusqu'à ce qu'une goutte du liquide projetée sur un corps froid se prenne en cristaux, et la laissant refroidir lentement, on obtient des cristaux volumineux et transparens ($\dot{k}\,\overline{T} + \dot{na}\,\overline{T} + 10\,\dot{h}^2$), qui ne s'altèrent point à la température ordinaire de l'air, mais qui s'effleurissent un peu quand il fait très chaud et sec; ils sont solubles dans 2 $^1/_2$ parties d'eau froide et dans une quantité bien moindre d'eau chaude.

Sodium et soufre.

Protosulfure de sodium. On le prépare de la même manière que le protosulfure de potassium. Il se cristallise en octaèdres à faces rectangulaires d'une dissolution concentrée. Au contact de l'air il se transforme promptement en hydrate de soude et en hyposulfite de même base. On s'en sert principalement pour préparer des sulfosels cristallisés.

Chlore et sodium.

Chlorure de sodium, sel de cuisine, sel gemme, sel de roche. Le chlorure de sodium pur, destiné à des essais chimiques, se prépare en saturant du carbonate de soude pur avec de l'acide hydrochlorique. On peut purifier d'une manière passable le sel marin du commerce par l'action de la chaleur qui décompose l'hydrochlorate de magnésie en acide hydrochlorique et en magnésie dont le premier se dégage et l'autre reste. On l'obtient plus pur encore en précipitant sa dissolution bouillante avec du carbonate de soude, afin de séparer la chaux et la

magnésie à l'état de carbonates, et faisant évaporer la liqueur filtrée; le chlorure de sodium se cristallise alors.

Le chlorure de sodium pur est également soluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide, 100 parties d'eau en dissolvent 37 parties; une dissolution concentrée contient par conséquent 27 pour cent de sel marin. Cependant lorsqu'il contient du chlorure de calcium ou du chlorure de magnésium, il est plus soluble dans ce véhicule à chaud qu'à froid, ce qui provient de ce que ces sels sont plus largement dissous par l'eau chaude que par l'eau froide. La dissolution chaude et saturée de ces sels abandonne du chlorure de sodium en refroidissant, par la raison que les deux autres sels enlèvent, avec une force prépondérante, au chlorure de sodium, l'eau dans laquelle celui-ci était dissous et dont ils ont besoin pour rester en dissolution à une basse température.

Voilà pourquoi une dissolution chaude de chlorure de sodium ne cristallise pas en refroidissant dans des vaisseaux fermés; lorsqu'on évapore promptement la dissolution, le sel se sépare à l'état d'un agrégat de petits cubes, qui se *juxta-posent* en forme d'escaliers pour produire de plus grands cubes. Si on laisse la dissolution se refroidir lentement, on obtient des cubes qui sont plus volumineux et transparens, et qui offrent les faces secondaires de cette forme. Soumis à l'action de la chaleur, le sel décrépite fortement à raison de l'eau qu'emprisonnent les cubes partiels dont l'ensemble constitue les grands cristaux. A une température rouge peu intense, il fond pour se prendre de nouveau en cristaux cubiques en refroidissant; une forte chaleur rouge le réduit en vapeur. La pesanteur spécifique du chlorure de sodium est de 2,22. En exposant une dissolution con-

centrée de chlorure de sodium à une température égale ou inférieure à — 10°, on obtient de gros cristaux qui renferment 38 pour cent d'eau; chauffés au delà de — 10°, par exemple à 0°, les cristaux abandonnent de nouveau cette eau, même sous ce liquide.

On retire le sel marin de l'eau de la mer, des mines de sel de roche et des eaux salées.

L'eau de mer est formée de

Chlorure de sodium.	2,5
Chlorure de magnésium	0,35
Sulfate de magnésie	0,58
Carbonate de chaux et	
Carbonate de magnésie	0,02
Sulfate de chaux	0,01
Eau	96,54.

La grande quantité d'eau ne permet d'exploiter le sel marin de l'eau de la mer que dans les contrées où l'évaporation spontanée se fait promptement, par exemple, à Saint-Ubes en Portugal, près de Marseille, sur les côtes de la Méditerranée, et dans plusieurs autres endroits. On exécute cette opération en été depuis le mois d'avril jusqu'en septembre. On fait d'abord passer l'eau de la mer au moyen d'une écluse dans un grand bassin d'où elle se rend dans des canaux qui sont peu profonds et offrent une grande surface; un de ces canaux a une longueur de 12000 pieds. Quand l'air est sec, chaud et fortement agité, l'évaporation fait de grands progrès, il se rassemble à la surface de la dissolution concentrée une croûte saline qu'on brise et qu'on ramasse en tas pour les laisser s'égoutter sous un abri en paille. On renvoie dans la mer la dissolution concentrée des sels étrangers. La meilleure qualité de sel exploité à Saint-Ubes se

compose de 95,19 parties de chlorure de sodium, 1,69 parties de sulfate de magnésie, 0,56 parties de sulfate de chaux et 2,45 parties d'eau incluse mécaniquement.

On exploite le sel gemme soit en pratiquant une galerie jusqu'à la couche, soit en y pénétrant au moyen d'une forure; on donne la préférence à l'une ou à l'autre méthode suivant que le sel de roche est pur ou mélangé avec beaucoup de substances étrangères, ou qu'il faut avoir égard à diverses circonstances locales.

Je reviendrai sur les différens gisemens du sel gemme, dans la section où je rapporterai les modifications chimiques de la surface terrestre; je me contenterai d'indiquer ici son gisement à Würtemberg, où il a été examiné d'une manière scrupuleuse et où en même temps il offre beaucoup de développement. Dans beaucoup d'endroits on a percé les montagnes jusqu'à une profondeur de plus de 500 pieds et l'on a rencontré la couche saline au milieu du calcaire coquillier. On est donc en droit d'admettre qu'on y trouvera constamment la veine de sel gemme au milieu du calcaire coquillier qui forme une grande partie de Würtemberg et des pays voisins, comme le prouve la coupe géologique depuis Donaueschingen jusqu'à Neckarelz (*fig.* 14). Près de Wimphen et dans les contrées d'alentour où l'on a pratiqué beaucoup de forures, après avoir traversé la première moitié du calcaire, on découvre d'abord une couche de marne et ensuite du gypse. Au milieu du gypse gît le sel de roche, en général mêlé de gypse et d'argile, mais quelquefois aussi à l'état pur; au-dessous du sel gemme existe de nouveau du gypse servant à son tour de toit à du calcaire coquillier (*fig.* 15). D'autres contrées nous offrent le sel gemme dans le grès bigarré, dans les marnes

irisées (*Keuper*) et dans la craie. Le gisement à Würtemberg met hors de doute la formation de la couche de sel gemme par le dépôt d'une dissolution saline qui remplissait jadis ce grand bassin.

On creuse un puits (canal perpendiculaire ou un peu incliné, et assez large pour qu'on puisse y descendre et faire parvenir au jour différens objets au moyen d'engins) jusqu'au dépôt salin, et on y taille le sel en blocs. On emballe immédiatement et on livre au commerce le sel pur, comme c'est le cas, par exemple, pour celui de Wielizka; on purifie celui qui est impur en le dissolvant et faisant évaporer la liqueur. Ou bien on perce jusqu'au milieu de la couche un trou *ad* (*fig.* 16) ayant sur les premiers 100 à 150 pieds de longueur un diamètre de 5 à 6 pouces et sur le reste de la longueur un diamètre de 3 à 3 $^1/_2$ pouces. Dans ce trou on suspend un tuyau en cuivre *ibe* qui, comme le dessin l'indique, résulte d'un assemblage de plusieurs tuyaux partiels réunis à vis, et dont la partie inférieure, garnie d'un fond, présente un grand nombre de trous. Le tuyau qui est très lourd repose par son extrémité supérieure sur un support solide, et à l'endroit, où se trouve la pompe sur un gradin *c* de la forure; il est imperméable à l'eau sur toute sa longueur.

Si dès lors on conduit de l'eau, un ruisseau par exemple, entre le tuyau et la paroi de la forure, l'eau se rendra dans la partie supérieure de la couche saline et en dissoudra assez pour qu'il se produise une dissolution concentrée. Celle-ci s'élèvera dans le long tuyau qui y plonge par sa partie inférieure *e* à une hauteur telle que la colonne liquide à l'intérieur du tuyau et celle de l'eau extérieure se fassent équilibre, c'est-à-dire à une hau-

teur inversement proportionnelle à sa pesanteur spécifique, celle de l'eau étant prise pour unité. Or la pesanteur spécifique d'une dissolution saturée de sel marin étant de 1,207, la hauteur de la colonne intérieure sera à celle de la colonne extérieure comme 1 : 1,207; l'éloignement entre la couche saline et la surface du sol étant, par exemple, de 600 pieds, la dissolution saturée ne s'élèvera qu'à 500 pieds de hauteur. Les soupapes de la pompe doivent par conséquent se trouver à une profondeur d'au moins 100 pieds. La pompe elle-même a deux clapets *p* et *o*, qui consistent en plaques de gros cuir chargées d'un peu de plomb à leur surface supérieure et ayant ordinairement pour charnière un petit morceau de cuir. Le cuir *l* (*fig.* 17) maintenu par les cerceaux 1 et 2 et appliqué fortement contre les parois du tuyau produit une fermeture hermétique. On fait évaporer et cristalliser, de la manière que je rapporterai incessamment, la dissolution concentrée extraite au moyen de la pompe.

Cette manière de tirer parti des dépôts de sel gemme montre clairement l'origine des sources salées; car si de l'eau de pluie ou un ruisseau entre dans le dépôt par une fente, au lieu d'y pénétrer par le puits foré, et que l'eau qui s'est introduite s'écoule de nouveau par un endroit situé plus bas, sans qu'il s'y mêle d'autre eau, on obtiendra une dissolution saturée; l'eau salée de Lüneberg, par exemple, qui contient 25 pour cent de sel, est une dissolution à peu près saturée. Ou bien l'on aura une eau salée d'un contenu variable en sel suivant qu'il y afflue plus ou moins d'eau ordinaire. Pour quelques sources salées on a réussi d'interdire l'accès de ces eaux étrangères et d'obtenir par là une amélioration.

On possède des analyses exactes d'un très grand nom

bre de sources salées. Je me contenterai de rapporter ici la composition des trois principales de l'état de Prusse. On a trouvé la composition suivante pour 100 parties de l'eau récemment puisée à

	Schoenebeck, 1815 :	*Duerrenberg* :	*Artern* :
Chlorure de sodium	9,623	6,599	2,829
Sulfate de soude	0,249	0,208	0,092
» magnésie	0,012	0,004	0,004
» chaux	0,339	0,250	0,158
Chlorure de magnésium	0,083	0,092	0,038
Carbonate de chaux	0,026	0,058	0,042
Carbonate de protoxide de fer	0,001	0,004	0,012
Sulfate de potasse	0,014	0,004	0,004
Chlorure de potassium	0,007	0,008	0,004
Parties résineuses	0,001	0,012	0,017.

En général, on puise l'eau des sources salées au moyen de pompes, et celle qu'on retire, si elle ne dépasse pas une certaine quantité, est remplacée au fur et à mesure par une nouvelle crue. On exploite les sources salées en les faisant d'abord évaporer dans l'air à l'aide d'un procédé qu'on appelle graduation.

Lorsque l'eau salée contient du carbonate de protoxide de fer, elle laisse déposer de l'hydrate de deutoxide de fer, au moment de sa sortie du sein de la terre, l'acide carbonique se dégageant et le protoxide de fer s'oxidant davantage; contient-elle du carbonate de chaux, celui-ci se sépare aussi en grande partie. On fait alors monter l'eau salée, avec des pompes, dans une caisse, qui domine tout le bâtiment de graduation et d'où elle coule sur deux rangées de fagots d'épine fortement tassés D (*fig.* 18 et 19), pour se rendre goutte à goutte dans une grande caisse inférieure, qui doit être tout-à-

fait imperméable à l'eau. La grandeur et la division d'un bâtiment de graduation diffèrent en raison de la quantité d'eau à évaporer et de son degré de concentration; ce que j'en rapporterai ici se trouve dans chaque bâtiment de graduation. Le bâtiment de graduation de Schoenebeck, qui fournit annuellement 13,500 lastes de sel, c'est-à-dire 2 fois autant que tout autre en Prusse, a une longueur d'environ 6000 pieds; les rangées de fagots y ont une hauteur de 50 pieds et une largeur de 8 pouces chacune. La source salée contenait en 1832 par pied cube 8 livres (11,3 pour cent) de sel, et lorsque la graduation est très bonne, l'eau qui s'évapore sur un pied carré de surface, s'élève en une année à 25,43 pieds cubes. Après une première chute à travers les épines, l'eau salée contient 10,81 livres, après un second trajet 14,63 livres et après un troisième 19,49 livres de sel par pied cube, si l'évaporation se fait bien; ce contenu varie suivant que l'air est plus ou moins sec et le vent favorable.

Le bâtiment de graduation, représenté par les figures 18 et 19, a été construit d'après les derniers perfectionnemens à Schœningen près de Helmstaedt; les dimensions se voient sur la figure. La caisse supérieure A, et le grand réservoir inférieur sont divisés en plusieurs compartimens, selon qu'on fait passer plusieurs fois l'eau salée à travers les épines, de telle sorte, que l'eau provenant de la première division de la caisse, vient se rassembler dans la division correspondante du réservoir, pour être élevée au moyen d'une pompe dans la deuxième division de la caisse supérieure et se déverser de là dans le second compartiment du réservoir, et ainsi de suite.

Le bâtiment de graduation doit être construit de manière que le vent dominant traverse ses parois. L'eau salée passe du réservoir A (*fig.* 18), par le tuyau *i*, dans le long canal *e;* on peut gouverner l'affluence de l'eau salée en tournant le robinet *d* qui permet d'augmenter, de diminuer ou d'interrompre tout-à-fait la communication entre le tuyau *i* et la caisse A. Il y a pour chaque division un canal *e* et un robinet *d* particuliers (*fig.* 19); le canal *e* présente très près les unes des autres des issues *g* et *h* qu'on peut fermer avec des robinets. L'eau passe de l'issue *g* sur la gouttière *m*, et de l'issue *h* sur la gouttière *n*. Avant d'arriver aux épines, l'eau salée passe des gouttières *m* sur les planches inclinées *c* où elle s'éparpille davantage le long des entailles qui y sont pratiquées. Les rigoles *n* déversent immédiatement l'eau salée sur les épines. On donne aux fagots une inclinaison telle que l'eau salée descende suivant la surface extérieure, et que même celle qui s'écoule par les gouttières *n* du milieu arrive à cette surface après quelque temps de chute. On conçoit facilement la manière dont, à l'aide de ces dispositions, il est possible de tirer parti d'un état atmosphérique quelconque, et de régler, par le levier *d*, la quantité de l'eau qu'on veut en général laisser descendre, et, par les robinets des tuyaux *g* et *h*, celle qui doit suivre les diverses directions.

Il est impossible d'éviter la perte d'une certaine quantité de sel pendant la graduation, parce que le courant d'air emporte toujours les gouttes très ténues; cette perte étant de 24,4 pour cent, à Schœnebeck, lorsque la graduation est bonne, il n'y a pas d'avantage à pousser la concentration par cette méthode au delà de 22 $^1/_2$ à 23 pour cent.

Il est surtout important que les réservoirs supérieur et inférieur soient exposés à l'air ; par ce moyen il s'évapore encore une quantité considérable d'eau. Dans les grandes salines il est absolument indispensable que de vastes bassins (baissoirs) s'étendent généralement sous tout le bâtiment de graduation, pour qu'on ait toujours la provision nécessaire d'eau salée à évaporer au moyen du feu et qu'une graduation mauvaise par accident ne trouble pas la marche du travail. Les épines se couvrent d'un dépôt cristallin, presque entièrement composé de gypse qui était tenu en dissolution dans l'eau évaporée ; d'ordinaire il s'y dépose en outre un peu de carbonate de chaux. Quand ce dépôt est devenu trop considérable, il faut retirer les fagots et leur en substituer d'autres.

D'autres appareils d'évaporation, par exemple, celui dans lequel on fait descendre l'eau salée sur un plan incliné (bâtimens à tables), s'emploient avec succès, mais ne procurent pas les mêmes avantages que les bâtimens à épines.

L'eau contenue dans les baissoirs est portée par des tuyaux, au moyen d'une pompe, dans les chaudières où l'on l'évapore au feu. Ces chaudières ou poêles sont faites avec des plaques de tôle battue, assemblées par des clous rivés. Elles ont 30 pieds de longueur et 21 pouces de hauteur. Les autres parties du dessin (*fig.* 20) sont à la même échelle, excepté le plan qui est à une échelle moitié moindre que la coupe. Les poêles reposent en partie sur des piliers de maçonnerie, en partie sur les murs *g* et *c* qui déterminent en même temps le tirage. Le combustible s'introduit sur la grille par les portes *t* ; on n'ouvre les portes *a* que pour nettoyer les conduits. Avant de gagner la cheminée *x*, la fumée passe de dessous

les poêles dans les canaux de fer D (*fig.* 21), pour échauffer le séchoir B, séparé des poêles par un mur.

L'eau dont on alimente les poêles contient 18 à 24 pour cent de sel marin, lorsqu'elle arrive des bâtimens de graduation, et généralement 24 pour cent, si c'est des puits forés qu'on l'a extraite; on en remplit les poêles jusqu'à la hauteur de 11 pouces. A mesure que l'eau s'évapore, on la remplace par de la nouvelle dissolution, jusqu'à ce que de petits cristaux de sel marin se séparent à la surface; cette évaporation se nomme *schlotage*. Pendant qu'elle a lieu il se sépare du sulfate de chaux avec du sulfate de soude, et quelques matières extractives en partie sous la forme d'écume, qu'on enlève avec une écumoire, en partie à l'état de précipité qu'on retire au moyen d'un rable (*fig.* 22).

Du moment où le sel marin commence à se dissocier, on diminue le feu; en maintenant la liqueur à une température d'environ 50°, il se forme de gros cristaux d'un sel très pur. Cependant on a coutume d'employer une température plus élevée, et la chaleur n'est pas non plus uniforme dans toutes les parties de la poêle en vertu de la construction du fourneau; au-dessus de l'endroit où elle est à son maximum, s'élève une issue en bois *c* qui laisse échapper les vapeurs. La poêle est entièrement couverte d'une toiture en bois qui s'appuie contre l'issue *c* et qui présente une double rangée de clapets sur le bord de la poêle. Les clapets *i* servent à régler l'affluence de l'air. L'air échauffé lèche notamment la liqueur chaude, de sorte qu'il n'y a que peu de vapeur d'eau qui se condense dans le voisinage de la liqueur; ce phénomène s'accomplit d'une manière plus sensible dans l'issue *c*. Le courant d'air rapide, entraî-

nant la vapeur condensée, l'évaporation de l'eau saline se fait par le courant d'air, mais non par l'ébullition; si donc on voulait fermer les clapets *i* sans pousser la température jusqu'à l'ébullition, on n'éliminerait qu'une faible quantité d'eau. Dans le cas où la liqueur est bouillante, les motifs qui ont déjà été rapportés précédemment (p. 345, t. 1), font que le courant d'air élève du sel marin avec les vapeurs, au point que l'eau qui se condense dans l'issue et qu'on fait sortir par des rigoles pour empêcher qu'elle ne retombe dans la poêle, contient quelquefois un pour cent de sel marin.

A mesure que le sel se sépare de la liqueur, on l'enlève avec un râteau et on le jette entre le clapet *c* et les planches du toit; le liquide qu'on retire avec le sel s'écoule de nouveau dans la poêle. Dès que l'intervalle est rempli de sel et que celui-ci s'est convenablement égoutté on baisse les trappes qui sont maintenues par des crochets, et, au moyen d'un râteau, on fait entrer le sel dans des corbeilles. Des paniers il est versé sur des claies. Les planches de ces claies présentent un grand nombre d'interstices, mais qui sont assez petits pour ne pas livrer passage au sel. Elles tournent dans des gonds par leur côté postérieur, et leur côté antérieur repose sur des chevilles *b* (*fig.* 23) qu'on peut fixer à volonté à différentes hauteurs, de sorte qu'elles sont susceptibles de prendre une position horizontale ou inclinée, d'être baissées et vidées. Ces claies sont placées en doubles rangées, les unes à côté des autres, et les côtés postérieurs des claies de chaque rangée se font face. Pour faire sortir les vapeurs aqueuses d'un séchoir pareil, on se sert quelquefois de tuyaux noyés dans la maçonnerie du fourneau de la poêle, ayant l'une de leurs ouvertures

sous la grille, et s'élevant pour aller déboucher dans le séchoir qui communique par d'autres tuyaux avec l'air extérieur. Par ce moyen la chambre se remplit d'air chaud et sec qui chasse l'air humide à mesure qu'il s'écoule. On emballe le sel desséché dans des tonneaux; s'il contient du chlorure de magnésium, il est déliquescent *.

Quand l'eau salée a été dépouillée de la plus grande quantité possible de sel marin, il reste une eau mère et l'on trouve au fond une croûte dure de schlot appelée *écailles* (Pfannenstein). Connaissant la composition de l'eau salée, on inférera aisément les principes constituans de ces deux produits secondaires que j'ai mentionnés amplement à propos du sulfate de soude. On est obligé d'enlever les écailles à coups de marteau; elles sont principalement formées de sulfate de soude et de sel marin.

Iode et sodium.

L'iodure de sodium s'obtient et se purifie de la même manière que l'iodure de potassium. Une dissolution chaude le fournit en cristaux cubiques et anhydres; à la température ordinaire, il se sépare de sa dissolution avec autant d'atomes d'eau et sous la même forme que

* En établissant des salines, il ne faut pas perdre de vue que le sel marin ne supporte pas de grands frais de transport; une saline ne peut pourvoir que des contrées voisines et celles où le sel se laisse transporter à bon compte. L'exploitation du sel marin revient, à Duerrenberg, par exemple, à environ 2/3 de rixdaler par quintal, et il faut dépenser la même somme pour transporter cette quantité de sel par terre à une distance d'à peu près 20 lieues allemandes.

le chlorure de sodium qui se cristallise au-dessous de — 10°. Il se liquéfie à l'air et se dissout très facilement dans l'eau. Il reste de l'iodure de sodium dans l'eau-mère qu'on obtient et épuisant du wareck par l'eau (p. 60, t. 3) et séparant tous les sels cristallisables par l'évaporation et le refroidissement. Outre l'iodure de sodium, il s'y trouve du chlorure de sodium, du sulfure de sodium et d'autres sels. On y ajoute, dans une cornue, de l'acide sulfurique en excès qui décompose l'iodure de sodium de manière à produire de l'acide sulfureux, du sulfate de soude et de l'iode qui distille et se prend en masse cristalline. On lave celle-ci à plusieurs reprises avec de l'eau, on la dessèche par la pression et on la sublime enfin.

III. LITHIUM.

Le lithium ressemble au potassium et au sodium. On l'obtient combiné avec du mercure en faisant communiquer ce métal avec le pôle négatif de la pile et en plongeant le pôle positif dans une dissolution concentrée d'hydrate de lithine versée sur le mercure.

On se procure les sels ainsi que les autres combinaisons de lithine par la décomposition de trois minéraux, savoir, du triphane, du pétalite ou du lépidolite. Après avoir réduit ces minéraux en poudre très ténue par la lévigation, on les mêle intimement avec deux fois leur poids de chaux qu'on a laissée se déliter en l'arrosant d'un peu d'eau et on élève le mélange à une forte température rouge, ce qui transforme la silice des minéraux en silicate calcaire. Si l'on a fait usage du triphane ou du pétalite, on dissout la masse rougie dans de l'acide

nuriatique, on ajoute de l'acide sulfurique à la dissolu-ion tant qu'il se forme encore du sulfate de chaux, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, on calcine le résidu au rouge, et après l'avoir concassé, on l'épuise avec de l'eau qui dissout du sulfate de lithine, du sulfate d'alu-mine et un peu de sulfate de chaux. On sépare l'alumine en faisant digérer la liqueur avec du carbonate de chaux (craie). On précipite la chaux au moyen de l'oxalate l'ammoniaque, on fait évaporer la dissolution jusqu'à siccité et on calcine le sel qui est du sulfate de lithine.

S'est-on servi du lépidolithe, qui, n'étant pas rare, peut être employé en grand pour préparer la lithine, on fait fritter le mélange dans un fourneau à réverbère. On pulvérise la masse rougie, on la mêle avec la moitié de son poids de chaux, on en forme une bouillie avec de l'eau, on la soumet à l'ébullition pendant deux jours, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore et on laisse déposer la liqueur. On fait bouillir encore une fois avec un dixième de chaux le sédiment séparé de la liqueur superstagnante par la décantation, on laisse dé-poser, on décante la dissolution et l'on répète cette série d'opérations pour dépouiller le sédiment des ma-tières solubles aussi exactement que possible. On sature la liqueur avec de l'acide hydrochlorique et on la con-centre : pendant l'évaporation il se sépare du chlorure de potassium. On précipite la chaux au moyen du car-bonate d'ammoniaque, on filtre la liqueur et on y ajoute de la potasse, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de préci-pité; alors on la filtre de nouveau et on la décompose par le gaz hydrogène sulfuré, pour la filtrer encore et l'évaporer jusqu'à siccité. On fait entrer en fusion la masse colorée en brun par des substances organiques,

on la dissout dans l'eau, et, après l'avoir saturée avec de l'acide hydrochlorique, on la filtre et on l'évapore. Le résidu sec est traité par de l'alcool de 60°. On fait évaporer la dissolution spiritueuse jusqu'à siccité, et on soumet la masse ainsi obtenue à l'action de l'alcool anhydre qui dissout le chlorure de lithium sans toucher au chlorure de potassium.

L'hydrate de lithine se prépare de la même manière que l'hydrate de potasse. Il contient une proportion d'eau qu'on ne peut en séparer à l'aide d'une température élevée. Il ressemble tout-à-fait à l'hydrate de potasse dont il se distingue par sa moindre solubilité dans l'eau.

Le carbonate de lithine s'obtient en dissolvant le sulfate de lithine dans l'eau, précipitant l'acide sulfurique avec de l'acétate de baryte, évaporant la liqueur filtrée jusqu'à siccité et faisant rougir le résidu. On obtient ainsi un mélange de carbonate de baryte et de carbonate de lithine, auquel on enlève ce dernier sel au moyen de l'eau. Si le sel de lithine contenait de la magnésie, celle-ci reste également sans se dissoudre.

Le sulfate de lithine peut s'obtenir immédiatement lorsqu'on prépare la lithine; on se le procure aussi par la décomposition du chlorure de lithium au moyen de l'acide sulfurique; il se prend en beaux cristaux par le refroidissement d'une dissolution chaude et concentrée.

Le nitrate et l'acétate de lithine qui sont très solubles dans l'eau se liquéfient à l'air.

Le phosphate neutre de lithine est peu soluble dans l'eau, mais il l'est bien davantage que le phosphate double de lithine et de soude qui reste sous la forme d'une poudre insoluble, quand on évapore une dissolution de

lithine avec celle du phosphate de soude. Voilà pourquoi on emploie ce sel pour découvrir la lithine.

Le chlorure de lithium est très soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, et il fond à une température élevée.

Le soufre se comporte avec la lithine comme avec la potasse et la soude.

IV. AMMONIUM.

La grande analogie qu'on remarque entre les sels ammoniacaux et ceux de la potasse conduit naturellement à chercher, dans les premiers, un oxide métallique d'une composition analogue à celle de la potasse. Quand j'aurai rapporté les différentes combinaisons de l'ammoniaque, on conclura facilement qu'une combinaison de 1 vol. d'azote et 4 vol. d'hydrogène joue, dans ces combinaisons, un rôle analogue à celui du potassium. Je reviendrai à la fin du présent chapitre sur cette combinaison à laquelle on donne le nom d'ammonium et qu'on ne peut mettre en évidence.

Ammoniaque.

L'ammoniaque, qui est gazeuse et incolore à la température ordinaire, s'obtient à l'état de pureté, en mêlant parties de chaux pure (marbre calciné) avec 1 partie de sel ammoniac pur, et en faisant chauffer le mélange dans une cornue (*fig.* 24) adaptée à un récipient muni d'un tube qu'on a rempli d'hydrate de potasse fondu. Le sel ammoniac est de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et la chaux expulse l'ammoniaque en se combi-

nant avec l'acide hydrochlorique; du chlorure de cal-cium et de l'eau se forment, de sorte qu'en employant l'action de la chaleur, il reste du chlorure de calcium dans la cornue, tandis qu'il se dégage de l'eau et de l'am-moniaque. L'eau se condense dans le récipient et l'ammo-niaque humide est desséchée complètement par l'hydrate de potasse. On ne peut employer le chlorure de calcium pour opérer la dessiccation du gaz ammoniac, parce qu'il s'y combine; on le recueille sur le mercure. Ce gaz agit sur les couleurs végétales à la manière des autres alcalis; il a une odeur particulière, irritante et piquante; il suffoque les animaux et éteint les corps en combus-tion. Avant de s'éteindre, une lumière qu'on y introdui opère, aux points en contact avec l'air, une combustion partielle de l'ammoniaque en développant une grande flamme jaunâtre. Conduit par un tube étroit dans du gaz oxigène, il brûle, quand on y met le feu, avec une flamme jaunâtre et en produisant de la vapeur aqueuse et un peu d'acide nitrique, tandis que du gaz azote se sépare.

Dirigée à travers un tube incandescent, l'ammoniaque se décompose partiellement; la décomposition a lieu avec facilité et d'une manière complète, lorsqu'on in-troduit dans le tube certains métaux qu'il est avantageux de réduire préalablement en fils. Comme le platine opère cette décomposition d'une manière plus lente et moins complète que le fer, l'action des métaux ne résulte pas seulement de ce qu'ils augmentent la surface qui s'op-pose au passage du gaz, mais encore de ce qu'ils jouent le rôle d'une substance de contact (t. 1, p. 107); les métaux n'éprouvent aucune altération chimique dans ce phénomène. On trouve la composition du mélange ob

tenu, en en ajoutant un volume connu à une quantité d'oxigène également déterminée, et y faisant passer l'étincelle électrique ; 3 volumes, qui disparaissent en formant de l'eau, correspondent à 2 volumes d'hydrogène. On peut aussi conduire le gaz ammoniac sur du deutoxide de cuivre échauffé au rouge. Ces expériences font voir que l'ammoniaque est composée de 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote, et comme la pesanteur spécifique du gaz ammoniac déterminée par l'expérience est comprise entre 0,590 et 0,5967, on a

1 v. gaz amm. (0,5912) = { 1 1/2 v. gaz hydr. (1 1/2. 0,0688 = 0,1032)
1/2 » azote (1/2. 0,976 = 0,488).

Sur 100 parties en poids, elle contient par conséquent 82,544 parties d'azote et 17,456 parties d'hydrogène.

J'ai déjà rapporté (t. 1, p. 33 et 65) que le chlore développe de l'acide hydrochlorique et de l'azote avec l'ammoniaque, et de l'acide hydrochlorique ainsi que du protochlorure d'azote avec les sels ammoniacaux.

On n'a pas encore pu combiner directement l'azote et l'hydrogène, cependant on parvient facilement à préparer l'ammoniaque à l'aide de substances tout-à-fait étrangères à la vie organique. La manière la plus simple de réaliser ce phénomène consiste à placer du zinc dans une dissolution diluée d'acide nitrique contenant environ 2 pour cent d'acide sulfurique. On ajoute l'acide nitrique en quantité suffisante pour faire cesser le développement de bulles gazeuses. L'eau et l'acide nitrique se décomposent alors simultanément; l'oxigène se porte sur le zinc et l'hydrogène de l'eau produit de l'ammoniaque en se combinant

avec l'azote de l'acide nitrique. La liqueur contient par conséquent du sulfate d'oxide de zinc et du sulfate d'ammoniaque. On peut développer de l'ammoniaque en employant d'une manière semblable l'étain, le fer et d'autres métaux.

Refroidie jusqu'à —40°, l'ammoniaque se liquéfie; ce phénomène s'opère à + 10° au moyen d'une pression de 6 1/2 atmosphères. La manière la plus facile de l'obtenir à l'état liquide consiste à faire arriver du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent, qui s'y combine sur-le-champ, et à verser cette combinaison dans un tube (*fig.* 25) dont on scelle l'ouverture. Lorsqu'on vient à échauffer l'extrémité *a* où se trouve le chlorure double d'ammoniaque et d'argent, celui-ci entre en fusion à 38°, bout et abandonne l'ammoniaque, qui, en se condensant dans le bout *b* qu'on maintient froid, produit un corps incolore, très fluide et d'une pesanteur spécifique de 0,76. Si on laisse ensuite reposer l'appareil pendant quelque temps, le chlorure d'argent ne tardera pas à absorber de nouveau l'ammoniaque, de sorte qu'on pourra répéter cette expérience aussi souvent qu'on voudra.

Lorsqu'on introduit un peu d'eau ou bien un petit morceau de glace dans du gaz ammoniac recueilli sur le mercure, le gaz est englouti à l'instant et en totalité et le mercure s'élève dans le vaisseau.

L'ammoniaque liquide (fluor) ordinaire est une dissolution de gaz ammoniac dans l'eau qui en absorbe d'autant plus que la température est plus basse. L'ammoniaque liquide d'une densité de

0,8720	contient	32,5	pour cent	d'ammoniaque,
0,9054	»	25,37	»	»
0,9692	»	9,50	»	»

Par la caléfaction, le gaz ammoniac se dégage et le point d'ébullition de la liqueur s'élève. Si elle a été saturée à 0°, elle bout à 10°, et si sa pesanteur spécifique est de 0,91, elle entre en ébullition à 45°. Refroidie lentement jusqu'à — 40°, la liqueur saturée se congèle en une masse formée d'aiguilles brillantes.

L'ammoniaque liquide s'obtient le plus facilement en mêlant ensemble parties égales de sel ammoniac et de chaux vive et en remplissant à moitié de ce mélange une cornue ou un matras *k* (*fig.* 26), qu'on peut choisir parmi les plus grands qui se trouvent dans le commerce. On coëffe le ballon au moyen d'une poire de caoutchouc *a* coupée transversalement par le milieu et au bout de laquelle est adapté un bouchon muni d'un tube de sûreté *h* et d'un tube de décharge *s*. Le tube de décharge s'engage dans le flacon *t*, où l'on veut conserver l'ammoniaque et qui est rempli au tiers d'eau; il faut le faire descendre jusqu'au fond du flacon, parce que la liqueur saturée est plus légère que l'eau. Pour chaque livre de sel ammoniac on prend une livre d'eau. Il faut constamment tenir en réserve plusieurs flacons de recharge pour qu'on puisse remplacer un flacon devenu trop chaud; car, quelque soin qu'on prenne pour rafraîchir les flacons, la rapidité avec laquelle l'ammoniaque se développe et se condense fait qu'on n'y parvient qu'incomplètement. On introduit de temps à autre de l'eau par l'entonnoir du tube de sûreté. La chaux se combine avec l'eau (s'éteint) et la chaleur produite par ce moyen opère un dégagement rapide de gaz ammoniac qui expulse d'abord l'air des vaisseaux. Quand l'eau ajoutée ne développe plus de gaz ammoniac, on échauffe le ballon jusqu'à ce que la liqueur pultacée entre en ébul-

lition, et l'on continue cette opération tant qu'il passe encore de l'ammoniaque. Par ce procédé la décomposition se fait d'une manière tout aussi complète et beaucoup plus facilement que lorsque, sans ajouter de l'eau, on échauffe de la chaux et du sel ammoniac jusqu'au point de fusion du chlorure de calcium; l'ammoniaque elle-même est plus pure, attendu que le sel ammoniac contient toujours des substances empyreumatiques qui ne distillent pas dans cette méthode de préparation. La masse qui reste est facile à retirer du ballon, de sorte qu'on ne saurait briser ce vaisseau sans imprudence. Préparée d'après la méthode ordinaire, dans des appareils distillatoires, l'ammoniaque contient toujours un peu de deutoxide d'étain provenant des serpentins.

L'ammoniaque liquide a l'odeur du gaz, qui, semblable à celle de l'esprit ammoniacal, est généralement connue; sa saveur est âcre, pareille à celle d'une lessive faible de potasse; elle attaque peu les substances animales dont elle ne dissout que quelques-unes ; son action sur la peau et sur la langue est vésicante.

Combinaisons de l'ammoniaque.

Lorsqu'on introduit du phosphore sec dans du gaz ammoniac également sec, celui-ci est absorbé. De même l'iode condense le gaz ammoniac et forme avec lui une liqueur foncée : on n'est pas encore d'accord sur la question de savoir si les corps produits résultent de l'union de corps simples ou de la combinaison d'un hydrure avec un azoture.

L'ammoniaque se combine avec les acides pour former des sels très semblables aux sels de potasse ; elle produit

en outre une classe particulière de combinaisons en s'unissant avec les composés haloïdes, notamment avec les chlorures, les bromures, les iodures, les fluorures et les cyanures.

On peut découvrir les moindres quantités d'ammoniaque, dans les combinaisons de ce corps, par une addition de potasse qui se combine avec l'acide; lorsqu'on approche de la liqueur une baguette de verre humectée d'acide muriatique, celle-ci s'entoure sur-le-champ d'une fumée blanche due à ce que l'acide muriatique se combine avec les vapeurs d'ammoniaque.

J'ai déjà mentionné une classe particulière de combinaisons, les amides, qui correspondent à un sel ammoniacal d'où il s'est séparé un volume d'hydrogène de l'ammoniaque uni à un demi volume d'oxigène de l'acide.

Ammoniaque et acides.

Hydrochlorate d'ammoniaque, *chlorure d'ammonium*, *sel ammoniac.* Le sel ammoniac servant à préparer la majeure partie des sels ammoniacaux et l'ammoniaque elle-même, il est à propos d'en traiter déjà maintenant.

Le sel ammoniac est soluble dans 2,7 parties d'eau froide et dans parties égales d'eau chaude. Il se sépare de la dissolution concentrée et chaude en cristaux octaédriques avec les faces du cube; les octaèdres se groupent ordinairement entre eux, comme ceux du soufre sublimé (t. 1, p. 39), ce qui rend tellement flexible le sel ammoniac obtenu des dissolutions aqueuses ou par la sublimation, qu'on ne peut le pulvériser qu'avec peine. Soluble dans l'alcool. Inaltérable à l'air. Échauffé au

rouge naissant, il se sublime sans fondre préalablement. Sa pesanteur spécifique est de 1,45. Il résulte de volumes égaux d'acide hydrochlorique et d'ammoniaque.

Il n'y a pas de substance pour la préparation de laquelle on se soit servi de méthodes aussi variées que pour celle du sel ammoniac; il n'y en a pas non plus qui ait si peu récompensé le fabricant en raison des faibles quantités qu'on en consomme. Ne pouvant rapporter ici que deux méthodes, je commencerai par celle qui se rattache à la préparation du cyanure double de fer et de potassium, sur laquelle je reviendrai à propos du fer. Dans cette préparation on ne peut employer que le charbon animal exempt de phosphate calcaire; on prend par conséquent des cornes, des rognures de corne, des pattes, des poils et d'autres substances de même espèce, en particulier du cuir usé, de vieilles savattes, et ainsi de suite. On fait chauffer ces substances dans des cylindres de fer fixés dans la maçonnerie comme ceux qui servent à fabriquer l'acide nitrique (t. 2, p. 42). Après l'introduction des substances animales, on ferme l'extrémité béante du cylindre *a* avec le couvercle *b* (*fig.* 27) et on lute les joints. La distillation étant achevée, on enlève le couvercle en faisant passer une tige à travers l'anneau qu'il porte, on verse les charbons dans un vaisseau en tôle, qu'on bouche également au moyen d'un couvercle pour les abriter contre l'accès de l'air, et on les y laisse refroidir. On recharge immédiatement les cylindres chauds et on applique de nouveau les couvercles *b*. Le cylindre *a* se termine à l'autre bout par un tube étroit *c* adapté hermétiquement au premier tonneau *d*, qui communique avec un second tonneau *e* réuni de même à un troisième tonneau *f*, et ainsi de suite. On

emploie de cette manière 6 à 8 tonneaux. Ils sont vides; pour empêcher qu'ils ne se dessèchent trop, on verse de l'eau sur leur fond supérieur. Dans le premier tonneau, il se condense de l'ammoniaque aqueuse et de l'huile, et dans les suivans, il se dépose encore du carbonate d'ammoniaque solide; le dernier tonneau qui reste presque vide, laisse échapper les gaz. On décante le liquide distillé et on retire le carbonate d'ammoniaque solide pour le faire dissoudre dans le liquide, quelquefois aussi pour le purifier.

On verse le liquide dans un grand vaisseau et on enlève avec une cuiller l'huile qui le surnage. On y ajoute ensuite de l'acide hydrochlorique qui s'empare de l'ammoniaque combinée avec de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'hydrogène sulfuré. Si l'on a obtenu du chlorure de calcium en préparant du sulfate de magnésie, de l'ammoniaque, etc., on l'emploie pour opérer la décomposition. L'huile qui se sépare du liquide pendant qu'on le neutralise et qu'on l'évapore étant enlevée avec une cuiller, la dissolution concentrée par l'évaporation donne en refroidissant du sel ammoniac en cristaux bruns qu'on fait chauffer dans un fourneau jusqu'à ce qu'ils commencent à se volatiliser; l'huile pyrogénée se dégage alors ou se décompose. On dissout le sel ammoniac dans de l'eau, on le fait bouillir avec du charbon animal, et on l'obtient en cristaux blancs après avoir filtré et évaporé la dissolution. Si la liqueur contient une quantité de sulfate d'ammoniaque qui puisse nuire, on décompose ce sel avec du chlorure de barium avant de procéder à l'évaporation.

Le commerce nous offre le sel ammoniac tantôt en cristaux, tantôt en pains; on l'obtient sous la forme de

petits pains en le faisant fondre et le versant dans des pots de terre, qu'on remplit à moitié et qui se trouvent placés dans des bains de sable sur un fourneau de galère (t. 2, p. 40). Lorsque le sel ammoniac commence à se sublimer, on débouche constamment l'ouverture du vaisseau avec un foret de fer, pour éviter qu'il ne se produise une explosion. En brisant ensuite les pots, on retrouve du sel ammoniac sous la forme de la partie supérieure de ces vaisseaux.

En prenant de l'urine qu'on a fait reposer pendant quelque temps, et la distillant dans un appareil particulier jusqu'à ce que 3 parties sur 10 aient passé, on obtiendra, par la décomposition de l'urée, une dissolution diluée de carbonate d'ammoniaque qu'on pourra facilement décomposer d'une manière complète, à froid, avec du gypse moulu. C'est là le procédé qu'on suit à Vienne. La dissolution du sulfate d'ammoniaque est concentrée par l'évaporation. Aux dissolutions de sulfate d'ammoniaque amenées à un degré de concentration déterminé, on ajoute assez de sel marin pour que l'un et l'autre sel soient complètement décomposés et transformés respectivement en sulfate de soude et en sel ammoniac. Le sel de Glauber se sépare pendant l'évaporation de la liqueur : on l'enlève sans cesse au moyen d'un râteau et l'on continue cette opération jusqu'à ce qu'une goutte de la dissolution se prenne en un réseau de cristaux en refroidissant. On abandonne la liqueur au repos dans un réservoir jusqu'à ce qu'elle ne soit plus que tiède ; il ne se sépare point alors de sel de Glauber, qui est également soluble dans l'eau à 100° et à 30° ; mais seulement du sel ammoniac qu'on met s'égoutter sur un linge tendu. L'eau-mère est ajoutée aux dissolutions concentrées qu'on

évapore ensuite. On fait sécher le sel ammoniac sur des claies de manière qu'il conserve encore un peu d'adhérence aux doigts, puis on le verse dans des vaisseaux de terre cuite, on l'y presse fortement et on le couvre d'une couche de charbon. On introduit le vaisseau de terre *b* (*fig.* 28) dans la capsule de fer *a* et on l'y adapte exactement avec de l'argile; la capsule repose par le milieu sur une pierre et sur un bord surmonté d'une cloison en maçonnerie, ayant pour effet de déterminer des courans distincts à droite et à gauche de la capsule. Comme la capsule resterait trop froide à l'endroit où se trouve la cloison, un courant passe directement par celle-ci dans la cheminée au moyen d'un canal étroit. Ce canal et les courans qui circulent à droite et à gauche de la capsule se rendent séparément dans la cheminée, et peuvent être gouvernés chacun par un registre particulier. On commence par échauffer assez la capsule pour que toute l'eau du sel ammoniac soit expulsée et on place ensuite sur son bord un anneau d'argile sur lequel on applique une calotte en plomb, de manière que la clôture soit parfaite; plus tard les crevasses sont réparées à mesure qu'elles se forment. On ferme incomplètement l'ouverture de la calotte *c* avec un bouchon qu'on enlève de temps à autre pour examiner, à l'aide d'une sonde, si l'opération marche d'une manière égale partout. La diminution uniforme de la masse intérieure indique ce fait. On pousse le feu, en ouvrant davantage le registre, là où la sublimation est en retard. Celle-ci doit s'opérer assez rapidement pour que le pain de sel ammoniac ait l'aspect vitreux qu'on veut avoir dans le commerce. Si l'ouverture vient à se boucher on la rouvre avec un foret. On laisse un résidu de cinq livres dans le vaisseau

de terre pour l'employer dans une opération subséquente. Sans cette précaution il se sublimerait en même temps du deutochlorure de fer. Quand la calotte est retirée, le pain de sel ammoniac s'en détache spontanément; on en enlève, au moyen d'un rabot, la surface extérieure qui est un peu noire. Il pèse 43 livres. L'opération s'achevant quelquefois 5 à 6 heures plus tôt dans une capsule que dans une autre, on ne peut se servir de fourneaux de galère pour l'exécuter.

En Égypte, où la fiente du chameau est employée comme combustible, on obtient le sel ammoniac en sublimant la suie dans de grands matras de verre qu'on échauffe au moyen d'un fourneau de galère. Comme on le retirait autrefois de ce pays, on lui a donné le nom de *sel ammoniacum* (sel ammoniac, salmiac), qui est dérivé de ἀμμωνιάς lybien. Le sel ammoniac (Cl H + N 3 H) est composé de volumes égaux d'acide hydrochlorique et d'ammoniaque. En traitant du barium, je rapporterai en peu de mots encore une autre méthode de le préparer.

Carbonate d'ammoniaque. Le carbonate d'ammoniaque neutre s'obtient en faisant arriver du gaz acide carbonique dans de l'ammoniaque également gazeuse; l'eau décompose cette combinaison en la dépouillant d'une portion d'ammoniaque. La combinaison qui se produit alors est vraisemblablement du sesquicarbonate d'ammoniaque; elle résulte de la distillation des substances animales et elle se dépose, ainsi que je l'ai déjà rapporté, sous la forme de croûtes dans les tonneaux. Pour purifier le sel, on le mêle avec 1 $^1/_2$ fois son poids de charbon animal, on verse le mélange dans un matras de fer *a* (*fig*, 29) muni de deux tubulures *mn*

dans lesquelles on fixe respectivement un matras et une cornue de verre (les vaisseaux de verre qu'on consacre à cet usage, étant d'ordinaire déjà fêlés, on colle du papier sur les fentes). Le matras *c* lui-même doit être percé à sa partie supérieure d'un trou rond qu'on y pratique en brisant une bulle dans le verre à l'aide d'un marteau pointu.

La sublimation doit se faire à une température très basse. Le trou rond, ouvert d'abord, doit être fermé avec un bouchon, aussitôt que le carbonate d'ammoniaque commence à se sublimer. Le sel s'obtient blanc et pur en le sublimant de nouveau et à une température plus basse encore que la première fois. Il se produit également en chauffant ensemble deux parties de carbonate calcaire avec de l'hydrochlorate d'ammoniaque. Le sel qui se sublime alors affecte la forme de croûtes à texture cristalline.

Si on expose ce sel à l'air, ou si on le dissout dans l'eau et qu'on laisse la dissolution s'évaporer à l'air, il se dégagera de l'ammoniaque et il restera du bicarbonate d'ammoniaque qui se séparera en beaux cristaux de la dissolution concentrée.

Le carbonate d'ammoniaque se forme dans la fermentation putride des substances animales. On connaît le mieux les phénomènes que l'urée développe alors dans l'urine (t. 1, p. 162).

Le sel solide est connu sous le nom de *sal volatile cornu cervi siccum*, et la liqueur qu'on obtient par la distillation des substances animales (particulièrement des os, auxquels appartient aussi la corne de cerf, en vertu de sa composition chimique) s'appelle *spiritus cornu cervi*. Le sel solide sert principalement à

rendre la pâtisserie plus légère; en se volatilisant il forme de grosses bulles dans la pâte.

Sulfate d'ammoniaque. On se procure ce sel en neutralisant avec de l'acide sulfurique la liqueur qu'on obtient par la distillation des substances animales. Il se cristallise facilement de la dissolution concentrée; on fait chauffer les cristaux pour décomposer ou volatiliser l'huile qui s'y trouve mêlée et on les redissout dans l'eau. C'est en évaporant cette dissolution qu'on obtient le sel à l'état pur. On peut l'employer au lieu du sel ammoniac pour la préparation de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque. Les cristaux se dissolvent dans deux parties d'eau froide et dans une partie d'eau bouillante. Ils contiennent 13,58 pour cent d'eau dont on ne peut les débarrasser par la caléfaction. Echauffé fortement, le sel se décompose.

En conduisant du gaz ammoniac sec dans de l'acide sulfurique anhydre, on produit une combinaison qui ne précipite pas les sels de baryte. Elle s'obtient assez pure en la dissolvant dans l'eau, précipitant la dissolution avec du chlorure de calcium, séparant le sulfate de chaux par la filtration, évaporant la liqueur jusqu'à siccité et traitant le résidu par l'alcool qui laisse la combinaison sur laquelle il est sans action.

Si l'on ajoute au sel neutre une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il contient déjà, et qu'après avoir évaporé la dissolution on la laisse refroidir, il se formera des cristaux d'un seul acide contenant moins d'acide qu'il n'en faut pour produire le bisulfate, et la dissolution retiendra de l'acide libre.

Nitrate d'ammoniaque. Comme on l'emploie ordinairement pour préparer le protoxide d'azote (t. 2, p. 51)

et que par conséquent il doit être exempt de sel ammoniac, on le forme en saturant du carbonate d'ammoniaque avec de l'acide nitrique. La dissolution évaporée et refroidie donne le sel en cristaux; lorsqu'on ne veut pas l'avoir sous cette forme on n'a qu'à évaporer la dissolution jusqu'à siccité au bain marie.

Phosphate de soude et d'ammoniaque. Ce sel important pour les essais au chalumeau s'obtient en faisant dissoudre 6 à 7 parties de phosphate de soude cristallisé dans 2 parties d'eau chaude et en ajoutant une partie de sel ammoniac à la liqueur. La dissolution étant filtrée fournit le sel double sous la forme de cristaux. Ce sel double se rencontre en grande quantité dans l'urine (*sal microcosmicum*, *sal fusibile urinæ*).

Acétate d'ammoniaque. On l'obtient à l'état solide en soumettant à la distillation un mélange d'acétate de potasse, de soude ou de chaux avec du sel ammoniac. Pour l'usage médicinal on le prépare en neutralisant de l'ammoniaque fluor pure avec de l'acide acétique; la densité de l'un et l'autre liquide est prescrite, afin que la dissolution renferme toujours la même quantité de sel; car on ne peut concentrer la dissolution à l'effet d'en retirer des cristaux, puisque pendant l'évaporation une partie du sel se volatilise et qu'une autre partie abandonne de l'ammoniaque. La dissolution du sel est connue sous le nom de *spiritus Mindereri*. Conservée pendant long-temps, elle se décompose en produisant du carbonate d'ammoniaque.

Succinate d'ammoniaque. La combinaison neutre sert à isoler le protoxide de fer d'autres oxides métalliques; on l'obtient en neutralisant une dissolution d'acide succinique avec de l'ammoniaque. Le *liquor cornu cervi*

succinatus des médecins n'est autre chose qu'une dissolution de sel de corne de cerf, c'est-à-dire, de carbonate d'ammoniaque brut, saturée d'acide succinique impur (t. 3, p. 95). Les substances étrangères contenues dans ce composé, influant sur ses vertus médicinales, on ne peut lui substituer le sel pur.

Hydrosulfate d'ammoniaque. En faisant arriver $1/2$ volume d'hydrogène sulfuré à 1 volume d'ammoniaque, on obtient une combinaison, dans laquelle l'hydrogène de la base est à celui de l'acide comme 3 : 1, et qui a par conséquent une composition semblable à celle du sel ammoniac. Lorsqu'on distille du sel ammoniac avec les différens degrés de sulfuration du potassium, il se forme du chlorure de potassium, le soufre se combine avec l'hydrogène de l'acide hydrochlorique, et cette combinaison se porte sur l'ammoniaque; l'hydrosulfate produit correspond au degré de sulfuration du potassium. Il faut employer un excès de sel ammoniac, sans quoi le sulfure de potassium ne serait pas décomposé en totalité, et les degrés inférieurs de sulfuration du potassium resteraient, après s'être élevés à un degré supérieur ou au plus haut degré de sulfuration. Je reviendrai incessamment sur la manière dont il faut envisager ces combinaisons.

Le gaz ammoniac est sans action sur le soufre, à froid; mais lorsqu'on conduit ces corps ensemble à travers un tube échauffé et muni d'un récipient maintenu froid, une partie d'ammoniaque se décompose et abandonne de l'azote, et il se forme de gros cristaux jaunes composés d'ammoniaque, de soufre et d'hydrogène. En distillant de la chaux non éteinte (vive), du soufre et du sel ammoniac, on obtient une liqueur fumante, jaune,

connue sous le nom d'esprit fumant de *Béguin*. Par la caléfaction du mélange il se forme notamment du sulfate de chaux et du sulfure de calcium, dernier composé qui agit sur le sel ammoniac à la manière du sulfure de potassium. La liqueur ne fume que dans les gaz capables de lui céder de l'oxigène, de sorte que la fumée provient d'une oxidation en vertu de laquelle il se produit des corps non gazeux.

Hydrosulfate d'ammoniaque avec excès d'acide. On peut obtenir cette combinaison à l'état solide et anhydre en faisant arriver ensemble des volumes égaux d'hydrogène sulfuré et de gaz ammoniac. Pour se le procurer en dissolution dans l'eau, on n'a qu'à diriger, jusqu'à refus, un courant d'hydrogène sulfuré à travers de l'ammoniaque liquide. Cette dissolution est d'une grande importance pour reconnaître les différens métaux. Quand on l'emploie pour cet usage, il faut qu'elle soit exempte de tout excès d'ammoniaque. Elle précipite le sulfate de magnésie, si elle contient de l'ammoniaque libre, qui décompose une partie de ce sel; autrement elle ne produit pas cet effet, puisqu'alors il se forme du sulfate d'ammoniaque et de l'hydrosulfate de magnésie qui sont solubles dans l'eau. Exposé à l'air, ce réactif laisse déposer du soufre mis à nu par l'oxidation de l'hydrogène.

Hydrosulfate d'ammoniaque et sulfure de carbone.
Hydrosulfate d'ammoniaque et acide hydrosulfocyanique. Ces combinaisons ont déjà été décrites précédemment (t. 2, p. 240 et 241).

Hydrosulfate d'ammoniaque et sulfures métalliques. On obtient ces combinaisons en faisant agir la dissolution du sel ammoniacal sur des sulfures métalliques

jouant le rôle d'acides, tels que les sulfures d'arsenic et d'antimoine. Lorsqu'on fait digérer ces sulfures dans l'hydrosulfate d'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré se dégage.

Ammoniaque et combinaisons haloïdes.

Lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac sur du fluorure de silicium, sur du chlorure de bore, sur du fluorure de bore et sur du gaz acide chloroxicarbonique, il se forme des combinaisons solides ou liquides, qui sont faciles à réduire en vapeur. Le fluorure de bore se combine dans trois proportions avec l'ammoniaque. Mises en contact avec l'eau, ces combinaisons se décomposent en même temps que l'eau : il en résulte des oxacides et des hydracides qui se portent sur l'ammoniaque.

L'ammoniaque se combine très fréquemment avec des chlorures métalliques, par exemple avec le chlorure de calcium, dans un rapport tel, que la combinaison renferme 4 fois plus d'ammoniaque qu'il n'en faut pour former du sel ammoniac avec l'acide hydrochlorique provenant de la décomposition du chlorure de calcium.

L'ammoniaque se combine en outre avec le sulfure d'arsenic, qu'elle dissout facilement, et avec le sulfure de carbone, quand on met ce corps en contact avec le gaz ammoniac sec. Cette dernière combinaison est jaune, solide et volatile.

Considérations générales sur l'ammoniaque.

Les combinaisons de l'ammoniaque ayant la plus

grande ressemblance avec celles de la potasse, cette circonstance, ainsi que je l'ai déjà rapporté, a conduit naturellement à examiner s'il existe de même quelque analogie entre la composition de ces deux alcalis.

Lorsqu'après avoir introduit du potassium ou du sodium dans du gaz ammoniac, on soumet ces métaux à l'action de la chaleur, il se forme un corps cristallin et vert olivâtre foncé, et il reste une quantité d'hydrogène, à peu près égale à celle que les métaux développeraient en décomposant l'eau. Lorsqu'on échauffe ce corps, il laisse dégager de l'ammoniaque ainsi que du gaz azote et du gaz hydrogène en proportions convenables pour former de l'ammoniaque, et il se convertit en une substance qui ressemble au graphite et qui ne fond pas. Mise en contact avec l'eau, cette nouvelle substance ne se transforme qu'en ammoniaque et en potasse ou en soude, de sorte qu'elle est composée d'azote et de potassium ou de sodium dans un rapport tel, qu'un volume d'oxigène, qui produit de la potasse en s'unissant avec le potassium, dégage de la combinaison $^2/_3$ volume de gaz azote qui se porte sur 2 volumes de gaz hydrogène pour former de l'ammoniaque. Le corps olivâtre est par conséquent une combinaison d'ammoniaque et d'azoture de potassium ou d'azoture de sodium. Quelque intéressantes que soient les combinaisons qui résultent de la décomposition de l'ammoniaque par le potassium ou le sodium, elles ne fournissent aucun éclaircissement ultérieur sur la connexion qu'il y a dans la composition des alcalis. Les expériences au moyen de la pile électrique nous mènent un peu plus loin : lorsqu'on introduit le pôle négatif de la pile dans du mercure, sur lequel on a versé de l'ammoniaque liquide, et

qu'on fait plonger le fil du pôle positif dans cette dernière, de sorte qu'il se trouve encore à une ligne de distance de la surface du mercure, il n'y a d'abord que le pôle négatif qui donne du gaz; mais bientôt des bulles commencent aussi à se dégager du pôle positif, et en même temps le mercure se gonfle et prend la consistance du beurre. Si l'on creuse un trou dans un petit morceau de sel ammoniac, qu'on humecte cette cavité avec un peu d'eau, et qu'on y dépose une goutte d'amalgame de potassium, obtenu avec déflagration, en jetant de petites quantités de potassium dans du mercure et les y échauffant, cette masse butyreuse se produit également et elle se gonfle dans ce cas au point qu'elle finit par dépasser les bords de la cavité.

Qu'on prenne un fil de platine pour rhéophore négatif de la pile électrique, qu'on en plonge l'extrémité dans l'amalgame pour y en faire adhérer une couche, et qu'on fasse agir les deux pôles sur de l'ammoniaque, il se produira au pôle négatif des ramifications cristallines et d'un aspect plombeux, que leur légèreté ne tardera pas à détacher du pôle et qui se transformeront alors sur-le-champ et avec effervescence en ammoniaque, en hydrogène et en mercure, dernier corps dont le volume s'élève souvent à peine au $\frac{1}{200}$ de celui de la masse.

Les combinaisons mercurielles obtenues de cette manière se détruisent souvent avec une telle promptitude, qu'il a été jusqu'ici impossible de les étudier à fond; mises en contact avec l'eau, elles se décomposent en même temps que ce liquide, avec dégagement de calorique. La quantité de matière qu'on y a trouvée combinée avec le mercure était comprise entre $\frac{1}{12000}$ et $\frac{1}{1800}$ du poids total de la masse. Cet amalgame renferme une

combinaison de 1 volume d'azote et 4 volumes d'hydrogène, puisqu'en se décomposant il développe 1 volume de gaz hydrogène sur 2 volumes d'ammoniaque (3 H 1 N). Il porte à présumer qu'une substance formée de 1 volume de gaz azote et de 4 volumes de gaz hydrogène joue dans ses combinaisons le rôle d'un métal, absolument comme le cyanogène, composé de carbone et d'azote, prend la même tenue que plusieurs corps simples, tels que le chlore, le soufre, etc. ; on trouve en particulier que les combinaisons de la substance dont il s'agit ressemblent à celles du potassium. Dans cette manière de voir, la potasse correspondrait à une combinaison de 1 O 8 H 2 N ; et en effet l'expérience démontre que presque tous les oxacides combinés avec l'ammoniaque (6 H 2 N) contiennent une proportion d'eau (2 H 1 O). Ces combinaisons, ce qui est très important, ont la même forme cristalline que les composés analogues de la potasse. Le chlorure, l'iodure, etc. de 8 H 2 N correspondent au chlorure, à l'iodure, etc. de potassium, et ils ont également la même forme que ceux-ci. Les différens sulfures du potassium correspondent aux sulfures de 8 H 2 N. De même qu'on a donné un nom particulier au cyanogène, de même on a été en droit d'assigner à la combinaison qui fait l'objet de cet article, le nom propre et univoque d'ammonium. L'existence de l'ammonium, très probable d'ailleurs, n'étant encore qu'hypothétique, et maint phénomène devenant plus clair lorsqu'on considère l'ammoniaque, j'ai rarement employé, dans ces Élémens, l'expression chlorure d'ammonium en place d'hydrochlorate d'ammoniaque, ainsi que d'autres appellations analogues.

V. BARIUM.

Le barium a la couleur et l'éclat de l'argent; un peu malléable, il fond à une température inférieure au rouge et il n'est pas volatil; il est plus pesant que l'acide sulfurique concentré, car il y gagne le fond. Il décompose l'eau sur-le-champ, en produisant de la baryte. A l'air, il s'oxide insensiblement.

On peut l'obtenir, soit en faisant communiquer le pôle négatif d'une pile galvanique puissante avec du mercure, sur lequel on a versé une bouillie d'eau et d'hydrate de baryte, et en mettant celle-ci en relation avec le pôle positif; soit en faisant passer du potassium en vapeur sur de la baryte chauffée au rouge dans un tube de fer, et retirant ensuite avec du mercure le barium réduit que contient le résidu. Obtenu d'après l'une ou l'autre méthode, il est combiné avec du mercure dont on le dépouille par la distillation. En opérant ce départ, il faut faire attention de ne pas élever la température jusqu'au rouge, parce qu'alors le barium décomposerait le verre de la cornue.

Le barium et ses combinaisons se distinguent par une forte pesanteur spécifique; le spath pesant (le sulfate de baryte), ainsi que la terre et le métal tirent leurs noms de cette propriété (baryte et barium sont dérivés de βαρύς, pesant).

On a mis jusqu'ici deux oxides du barium en évidence, savoir la baryte et le deutoxide ou suroxide de barium.

La *baryte* s'obtient en élevant du carbonate de baryte dans un fourneau de forge à une température de rouge

blanc très intense, qui en dégage l'acide carbonique. Lorsqu'on mêle le carbonate de baryte avec $^1/_{10}$ de charbon en poudre, il n'est pas nécessaire d'employer une chaleur aussi forte pour opérer la décomposition, parce que l'affinité du charbon pour l'oxigène détermine la transformation de l'acide carbonique en gaz oxide de carbone. En faisant chauffer du nitrate de baryte dans un creuset de porcelaine ou d'argent muni de son couvercle, ou dans une cornue de porcelaine, tant qu'il se dégage encore du gaz, on obtient également un résidu de baryte pure. Cette terre est d'un gris blanc. Elle fond à une forte chaleur rouge blanche dans le fourneau de forge ou au chalumeau à gaz oxigène. L'eau et l'acide carbonique s'y combinent rapidement. Douée d'une grande affinité pour les acides, il n'en est aucun avec lequel elle ne puisse former des sels. Ces combinaisons ne sont pas décomposées par l'ammoniaque, mais bien par la potasse et la soude, de sorte qu'il se sépare de l'hydrate de baryte, lorsqu'on verse leur dissolution concentrée dans de la potasse également dissoute et concentrée. La composition de la baryte a été déterminée d'une manière semblable à celle qui sert à trouver celle de la potasse : elle contient 10,45 pour cent d'oxigène.

L'*hydrate de baryte* est employé dans beaucoup d'opérations chimiques, par exemple, dans la préparation de différens sels, dans l'analyse de l'air dont il fait découvrir l'acide carbonique, etc. Il s'obtient très aisément en prenant une dissolution de sulfure de barium dont je rapporterai incessamment la préparation, la faisant bouillir sans interruption et y ajoutant assez de deutoxide de cuivre, pour qu'une petite quantité de la liqueur, essayée à part, ne précipite plus une dissolution

d'acétate de plomb en noir, mais tout-à-fait en blanc. A ce caractère on reconnaît que les dernières traces de sulfure de barium, qui formerait du sulfure de plomb, se sont changées en baryte, laquelle sépare de l'hydrate d'oxide de plomb. On prépare le deutoxide de cuivre employé à cet usage en faisant rougir du nitrate de deutoxide de cuivre, ou bien l'on se sert des battitures qu'on recueille dans les forges de cuivre et qui se forment par l'oxidation de la surface de ce métal pendant qu'il est rouge de feu. A-t-on opéré sur une dissolution concentrée de sulfure de barium, la majeure partie de l'hydrate de baryte se sépare en cristaux volumineux et transparens. Soumis à l'action de la chaleur, ces cristaux abandonnent de l'eau pour se transformer en une combinaison (B a O + O 2 H), dans laquelle l'eau contient autant d'oxigène que la base, et qui renferme par conséquent 10,52 pour cent d'eau. Cette combinaison fond et coule comme de l'huile, un peu au-dessous du rouge, et elle se congèle en une masse cristalline, qui attire très lentement l'acide carbonique de l'air. Dissoute dans l'eau, elle se combine très rapidement avec cet acide, parce qu'elle présente alors un plus grand nombre de points de contact.

Le *suroxide de barium* s'obtient en faisant passer du gaz oxigène d'un gazomètre sur de la baryte contenue dans un tube de porcelaine ou de verre vert qu'on a échauffé au rouge. Avant de conduire le gaz sur la baryte, il faut avoir soin de le diriger à travers un tube rempli de fragmens d'hydrate de potasse humectés, pour le dépouiller complètement d'acide carbonique. On développe le gaz oxigène au moyen du peroxide de manganèse. Le suroxide de barium a une couleur grisâtre; arrosé d'eau, il s'y combine en produisant l'hydrate,

dont la couleur est blanche. Cet hydrate s'obtient aussi en ajoutant par petites portions 1 partie de chlorate de potasse à 1 partie de baryte chauffée au rouge dans un creuset de platine : outre le suroxide de barium, il se forme, dans cette opération, du chlorure de potassium. On enlève le chlorure de potassium avec de l'eau froide ; l'hydrate de suroxide de barium étant décomposé par l'eau bouillante, on ne peut le faire sécher qu'à l'air.

L'*hydrate de suroxide de barium*, qui n'est que très peu soluble dans l'eau, s'obtient en paillettes cristallines, en ajoutant une dissolution diluée de peroxide d'hydrogène à une dissolution de baryte. Le suroxide de barium (Ba 2 O) qui contient deux fois autant d'oxigène que la baryte sert à préparer le peroxide d'hydrogène. En effet, les acides dilués décomposent le suroxide de barium pour produire un sel de baryte et l'oxigène devenu libre se combine sur-le-champ avec de l'eau qu'il convertit en peroxide d'hydrogène. Pour obtenir une dissolution étendue de peroxide d'hydrogène dans l'eau, on n'a qu'à délayer de l'hydrate de suroxide de barium dans ce liquide, et, après l'avoir placé dans de la glace au moyen d'une capsule d'argent ou de platine, à le dissoudre dans de l'acide muriatique froid et étendu, et à ajouter à la dissolution 2 à 3 parties d'acide phosphorique sur 100 parties de suroxide de barium. Sursature-t-on la dissolution au moyen d'une petite quantité de peroxide de barium, il se précipite de l'acide silicique, de l'alumine, du phosphate de deutoxide de manganèse et de deutoxide de fer, qui, une fois dégagés de leurs combinaisons, exercent une action décomposante sur le peroxide d'hydrogène. La liqueur séparée du précipité par la filtration à travers un linge, est traitée jusqu'à refus

par du sulfate d'oxide d'argent, obtenu en faisant rougir du nitrate d'oxide d'argent avec de l'acide sulfurique : la dissolution ne contenant que du peroxide d'hydrogène et du chlorure de barium, il se forme du chlorure d'argent et du sulfate de baryte, qui sont l'un et l'autre insolubles dans l'eau et qu'on sépare par la filtration à travers un linge. Une petite quantité d'acide sulfurique libre empêche le suroxide d'hydrogène de se décomposer pendant la filtration : on l'enlève ensuite avec quelques gouttes d'eau de baryte, et, après avoir filtré la liqueur à travers du papier, on la met s'évaporer sous la pompe pneumatique. J'ai déjà rapporté les propriétés du suroxide obtenu de cette manière (t. 1, p. 31); lorsqu'on a opéré avec précaution, la liqueur non encore évaporée contient déjà assez de suroxide d'hydrogène, pour qu'en décomposant celui-ci on puisse la dépouiller de 60 à 80 fois son volume d'oxigène.

Sulfure de barium. Lorsque après avoir mêlé 4 parties de spath pesant (sulfure de baryte) bien broyé avec 1 partie de charbon, ou, ce qui est préférable, avec 2 parties de farine ou de résine, on fait chauffer le mélange au rouge dans un creuset de Hesse, l'oxigène de la baryte et de l'acide sulfurique se combine avec le carbone et il se forme du sulfure de barium; il faut préférer la résine ou la farine, parce qu'avant de se décomposer, ces substances se fondent et forment une pâte avec la poudre de spath pesant. Lorsqu'on fait bouillir la masse rougie avec de l'eau, le sulfure de barium se dissout dans ce véhicule, et par le refroidissement il se sépare de la liqueur décantée et claire en cristaux transparens et bien déterminables qui contiennent de l'eau de cristallisation. En faisant bouillir

avec du soufre la dissolution du protosulfure de barium ainsi obtenu, on produit différens degrés de sulfuration suivant la quantité du soufre employé : l'ébullition avec un excès de soufre donne le quintisulfure de barium.

Chlorure de barium. Lorsqu'on verse de l'acide muriatique dilué sur le résidu de la calcination du mélange de spath pesant et de farine, il se développe de l'hydrogène sulfuré, et l'on obtient une dissolution de chlorure de barium; il suffit d'évaporer la dissolution et d'abandonner la liqueur au refroidissement pour obtenir ce sel sous la forme de cristaux transparens, bien déterminables et unis avec 14,75 pour cent d'eau de cristallisation qu'ils abandonnent par la caléfaction. On se le procure aussi en faisant chauffer ensemble une partie de chlorure de calcium, qu'on obtient comme produit secondaire dans la préparation de l'ammoniaque (t. 3, p. 83), et 2 parties de spath pesant, dans un creuset, ou, pour de plus grandes masses, dans un fourneau à réverbère, versant de l'eau sur la masse refroidie et concassée, l'y délayant fréquemment, décantant enfin et filtrant la dissolution aussi promptement que possible. La calcination au rouge a pour effet de produire du sulfate de chaux et du chlorure de barium. L'eau s'empare promptement du chlorure de barium; mais si on faisait bouillir la dissolution avec le sulfate de chaux, ce sel, en se dissolvant, décomposerait le chlorure de barium. Pour prévenir cette réaction on peut ajouter du charbon au mélange : il se forme alors du sulfure de calcium très peu soluble dans l'eau et du chlorure de barium.

Le chlorure de barium est soluble dans 400 parties d'alcool anhydre; j'ai déjà rapporté sa solubilité dans

l'eau (t. 1, p. 372). Fusible au rouge, il a une saveur âcre, amère et très désagréable.

Sulfate de baryte, spath pesant. Ce sel se rencontre fréquemment dans la nature, où il constitue des filons très puissans, de sorte que j'y reviendrai à propos de ces derniers. Quelquefois ces filons barytiques ont plusieurs pieds de largeur, quelques lieues de longueur et une profondeur tellement grande qu'on n'en a pas encore atteint le fond. On l'exploite en grand pour le mêler avec le blanc de plomb, et c'est déjà, en général, dans le voisinage des mines qu'on le trie et qu'on le fait moudre. Comme on ne peut employer que du spath pesant pur et blanc à titre de mélange avec le blanc de plomb, le spath pesant moulu qu'on trouve dans le commerce est assez pur pour servir à préparer les combinaisons barytiques. Quelquefois la nature nous l'offre en gros cristaux incolores et transparens, qu'on obtient parfois artificiellement avec les mêmes propriétés, en laissant s'oxider lentement à l'air des combinaisons barytiques sulfurées, telles que le sulfocyanure de barium.

Le sulfate de baryte est complètement insoluble dans l'eau et dans les acides dilués; cette propriété le rend particulièrement important pour la détermination de l'acide sulfurique. On précipite ordinairement l'acide sulfurique au moyen d'une dissolution de chlorure de barium ou de nitrate de baryte; lorsque la précipitation se fait à la température de l'ébullition, le sulfate de baryte se dépose sous la forme d'une poudre dense et cristalline et se laisse très facilement laver et filtrer. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré et bouillant; par le refroidissement il se cristallise de la dissolution; il fond à la chaleur rouge-blanc.

Carbonate de baryte. La manière la plus facile d'obtenir cette combinaison à l'état pur consiste à précipiter une dissolution de chlorure de barium avec du carbonate d'ammoniaque; on ne fait point usage du carbonate de potasse ou de soude, parce qu'il faut alors laver trop long-temps. Il forme une poudre blanche et lourde, et la nature nous l'offre en cristaux connus sous le nom de *withérite* en minéralogie. Il est soluble dans 2,300 parties d'eau bouillante et dans 4,300 parties d'eau froide; lorsque l'eau contient de l'acide carbonique, elle le dissout en bien plus grande quantité, parce qu'il se produit vraisemblablement un bicarbonate.

Le sulfate de baryte, obtenu à l'état de très grande ténuité par la précipitation d'un composé barytique soluble, éprouve une décomposition partielle, lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de soude ou de potasse assez concentrée pour que la masse ait la consistance d'une bouillie, et qu'on remplace continuellement l'eau évaporée; le carbonate de baryte doit être filtré à chaud et lavé avec de l'eau chaude. Il se forme au contraire du sulfate de baryte et du carbonate de soude, lorsqu'on mêle du sulfate de soude avec du carbonate de baryte, à la température ordinaire. Cette décomposition sert de base à une méthode de préparer du carbonate de soude et du sel ammoniac, qui a été pratiquée dans plusieurs endroits. On distille des os (t. 3, p. 85), on mêle du spath pesant moulu avec l'huile distillée et on fait échauffer le mélange dans un fourneau à réverbère, on décompose le sulfure de barium avec de l'acide hydrochlorique préparé dans la fabrique même, on précipite le chlorure de barium au moyen du carbonate d'ammoniaque impur, on fait subir

à la dissolution le traitement nécessaire pour en extraire le sel ammoniac, et, en décomposant le précipité avec le sulfate de soude obtenu dans la préparation de l'acide muriatique, on produit du carbonate de soude et du sulfate de baryte, qu'on transforme de nouveau en sulfure de barium.

Nitrate de baryte. On obtient ce sel en beaux cristaux octaédriques, transparens, incolores et exempts d'eau de cristallisation, en versant de l'acide nitrique sur du sulfure de barium ou sur du carbonate de baryte, et en laissant refroidir la dissolution après l'avoir concentrée par l'évaporation.

Lorsqu'on ajoute, soit de l'acide nitrique à une dissolution de nitrate de baryte, soit de l'acide muriatique à une dissolution de chlorure de barium, il se forme un précipité cristallin, par la raison que ces sels sont beaucoup moins solubles dans les acides dilués que dans l'eau pure.

Acétate de baryte. En traitant du sulfure de barium ou du carbonate de baryte avec de l'acide acétique, on obtient de l'acétate de baryte dissous. Exposée à la température ordinaire, une dissolution très concentrée de ce sel fournit peu à peu et difficilement des cristaux contenant un atome d'eau de cristallisation; mais si l'on soumet cette dissolution à 0°, il se produit très promptement de grands et beaux cristaux qui renferment trois proportions d'eau et dont la forme est la même que celle de l'acétate d'oxide de plomb (sel de Saturne, sucre de plomb).

VI. STRONTIUM.

Le strontium se prépare comme le barium auquel il

ressemble beaucoup. Il tire son nom de son oxide, la strontiane, qui lui-même prend le sien du strontianite, carbonate de strontiane, trouvé pour la première fois près de *Strontion*, en Angleterre.

Strontiane. La nature vous l'offre en combinaison avec l'acide carbonique et plus fréquemment avec l'acide sulfurique. Le sulfate qu'on trouve dans le commerce (sous le nom de *Célestin* de Dornburg près de Jène), sert à préparer la strontiane, le sulfure de strontium et les combinaisons de la strontiane, absolument comme on se procure les combinaisons du barium au moyen du sulfate de baryte.

Les combinaisons du strontium diffèrent si peu d'avec celles du barium, qu'il ne m'est pas permis d'en traiter avec détail; à chaque combinaison barytique correspond une combinaison strontianique.

On obtient du suroxide de strontium, en ajoutant une dissolution étendue d'eau oxigénée à une dissolution de strontiane également étendue.

Le chlorure de strontium se dissout dans 19 parties d'alcool anhydre bouillant, dans lequel le chlorure de barium est presque complètement insoluble. On tire parti de cette propriété pour isoler la baryte de la strontiane.

Le nitrate de strontiane s'obtient en octaèdres anhydres, ou en grands cristaux d'une autre forme et contenant de l'eau, suivant qu'on expose sa dissolution saturée à la température ordinaire ou à une température plus basse.

Les sels de strontiane et les combinaisons du strontium communiquent une belle couleur rouge à la flamme des corps en combustion, par exemple, à la flamme de l'alcool; on produit une illumination d'un rouge intense

en faisant brûler un mélange de 40 parties de nitrate de strontiane, 13 parties de fleurs de soufre, 5 parties de chlorate de potasse et 4 parties de sulfure d'antimoine.

VII. CALCIUM.

Le calcium s'obtient de la même manière que le barium. Il est d'un blanc d'argent et extrêmement combustible; exposé à l'air il absorbe rapidement l'oxigène pour se transformer en chaux. En essayant d'extraire le calcium de son chlorure au moyen du potassium, comme on se procure le magnésium, on trouve que la séparation ne se fait qu'incomplètement.

On obtient la chaux en exposant du carbonate calcaire à la chaleur rouge qui en dégage l'acide carbonique; cette décomposition s'opère déjà complètement sur de petites quantités au-dessus de la lampe à esprit-de-vin (t. 1, p. 256). On prépare la chaux en grand pour les arts, en particulier pour la confection du mortier; les plus grands établissemens de cette espèce se trouvent dans le voisinage de Berlin, à Rudersdorf. En cet endroit il s'élève à travers le sable une montagne de calcaire coquillier, d'où l'on tire la pierre calcaire et la chaux qui approvisionnent la capitale et les alentours. L'espace intérieur du four A (*fig.* 30), où se cuit la chaux, a une hauteur de 32 ½ pieds. Les autres parties du dessin sont construites d'après la même échelle. Il sera donc facile d'en déterminer les dimensions. Lorsqu'on commence l'opération, on met d'abord du bois au fond du four et on le charge ensuite de pierre calcaire jusqu'à l'ouverture *c*. On allume le bois, qui, en se consumant échauffe assez le four pour y

développer un bon courant; alors on remplit tout-à-fait le four de pierre calcaire, on ferme les espaces *b*, qui sont garnis de portes, et on met du feu sur les trois grilles dans le canal *c*. On n'y fait brûler que de la tourbe, et le principal courant vers le foyer se fait par le canal *e*; l'espace inférieur *d* est fermé par une porte qu'on ouvre quand on veut retirer les cendres. Le canal *c* est également muni d'une porte au moyen de laquelle on introduit de la nouvelle tourbe; ainsi les trois canaux *c* pratiqués dans le four à égale distance entre eux et à la même hauteur dirigent la chaleur sur la pierre calcaire qui remplit le four jusqu'au sommet et au delà. On atteint un double but au moyen du courant d'air chaud qui traverse la pierre calcaire incandescente. Celle-ci s'échauffe d'abord assez pour abandonner l'acide carbonique qui est emporté ensuite par le courant. L'air avec lequel il se mêle détruit en partie l'affinité chimique qui le retient, ce qui accélère la décomposition; car un gaz se dissocie toujours d'autant plus facilement d'une combinaison qu'il peut se mêler avec un autre gaz. Beaucoup de sels efflorescens ne perdent point d'eau dans de l'air saturé de vapeur aqueuse, tandis que ce phénomène s'opère très rapidement dans un atmosphère sec. Toutes les 12 heures on retire la chaux formée, par les trois ouvertures *o*. Pour que la chaleur n'incommode pas trop l'ouvrier qui se trouve dans l'espace *b*, on y a pratiqué un canal à courant d'air *l*; les espaces *l* et *b* sont garnis de portes. Des galeries qui circulent autour du four permettent à l'ouvrier d'arriver facilement à la chauffe *c* et à d'autres endroits. Tantôt les fours sont placés librement, tantôt ils s'appuient d'un côté contre une élévation. La pierre

à chaux, qu'on introduit dans le four par le gueulard, est ordinairement amenée à cette hauteur au moyen de brouettes le long d'un échafaudage à pente douce. Il résulte de cette description qu'on peut continuer la cuisson de la pierre à chaux aussi long-temps que le four n'a pas besoin d'être réparé, de sorte que celui-ci ne se refroidit jamais, ce qui procure une grande économie en combustible. On peut employer avec avantage des fourneaux semblables chaque fois qu'on a des minerais ou d'autres substances à dépouiller d'acide carbonique et d'eau; j'en ferai mention en traitant de différens procédés métallurgiques.

La pierre à chaux ordinaire contenant de l'argile en couches très minces ou à l'état de mélange intime, la chaux brûlée ordinaire n'est pas de la chaux pure; elle renferme de l'acide silicique, de l'alumine, un peu de deutoxide de fer, de la magnésie, etc. La chaux pure, destinée aux opérations chimiques, s'obtient en calcinant du carbonate de chaux pur, par exemple, du marbre qu'on recueille à titre de déchet dans les ateliers de sculpture. Le mieux est de donner de gros morceaux au chaufournier, qui les place dans un endroit du four, d'où il les retire, quand ils sont entièrement cuits, et on les obtient alors de retour sous la même forme. Lorsque la chaux se dissout sans effervescence dans l'acide nitrique, elle est exempte d'acide carbonique.

La chaux a une couleur blanche et une pesanteur spécifique de 2,3. Douée d'une saveur caustique, elle est infusible même au chalumeau à oxigène qui ne fait que l'agglutiner. Sa composition a été déterminée, comme on a trouvé celle de la potasse et de la soude, d'après la composition de ses sels; elle contient 28,09 pour cent

d'oxigène. Arrosée d'eau, elle s'y combine avec dégagement de chaleur, et elle produit une poudre légère, qui est l'hydrate de chaux ou la chaux éteinte. Ce phénomène porte le nom d'extinction de la chaux. La liqueur laiteuse qu'on obtient en délayant de l'hydrate de chaux dans une grande quantité d'eau, s'appelle lait de chaux. L'hydrate de chaux est soluble dans environ 1000 parties d'eau. Exposée à l'air, cette dissolution, qu'on nomme eau de chaux, attire promptement de l'acide carbonique et se couvre d'une pellicule de carbonate de chaux; en l'évaporant sous la pompe pneumatique ou dans une cornue, on obtient l'hydrate de chaux sous la forme de cristaux. L'hydrate de chaux ($CaO + 2HO$) contient 24 pour cent d'eau.

La chaux calcinée qu'on expose à l'air, attire de l'eau et de l'acide carbonique, se délite et perd par là la propriété de s'éteindre. Quelquefois on obtient de la chaux calcinée qui ne s'éteint pas: on la nomme brûlée ou morte. Ce phénomène provient de ce que la pierre à chaux était mêlée d'une trop grande quantité d'argile; l'acide silicique et l'alumine de l'argile se combinent chimiquement avec la chaux; on y trouve quelquefois de beaux cristaux d'idocrase, qui est un sel double formé de silicate d'alumine et de silicate de chaux.

La chaux est principalement employée à faire le mortier. Elle se comporte dans la liaison des pierres absolument comme la colle dans la réunion de deux morceaux de bois; on sait que cette réunion devient tellement intime qu'on romprait plutôt le bois que de le séparer à l'endroit de l'adhérence (t. 1, p. 361). A la vérité, lorsqu'on gâche de la chaux éteinte avec de l'eau, de manière à en former une bouillie, celle-ci se prend après

quelque temps en une masse solide, laquelle en se desséchant se déchire en morceaux ramenés à l'état d'hydrate; mais si on comprime la bouillie entre des pierres afin que l'eau s'échappe principalement à travers la pierre poreuse qui presse constamment sur la bouillie, l'hydrate reproduit par la dessiccation acquerra la dureté de la pierre à chaux. Les molécules de l'hydrate calcaire exerçant une moindre attraction entre elles que sur le sable, on mêle la bouillie de chaux de la manière la plus intime avec cette substance; sur 1 partie de chaux on peut prendre 2 parties de sable grossier ou 3 parties de sable fin. On étend cette bouillie avec la truelle sur la pierre imbibée d'eau, et l'on y imprime avec force la pierre également mouillée qui doit être réunie à la première. On exprime ainsi l'excès de bouillie calcaire dont il ne reste qu'une couche mince qui remplit en même temps les interstices entre les pierres. Par conséquent l'addition du sable n'a pas seulement pour objet de fortifier la liaison, mais encore de rendre insignifiant le retrait occasioné plus tard par la dessiccation, puisque la quantité de la masse calcaire située entre les pierres n'est que très petite comparativement à celle du sable. Le sable n'exerce pas d'action chimique sur la chaux; c'est pourquoi on le remplace quelquefois par d'autres pierres, par exemple, par la pierre à chaux réduite en fragmens de la grosseur des grains du sable.

Le mortier perd insensiblement assez d'eau pour faire repasser la chaux à l'état d'hydrate sec, et celui-ci attire de l'acide carbonique avec une lenteur telle, que le mortier, situé dans l'intérieur d'un mur, construit depuis plusieurs siècles, n'avait pas encore perdu sa causticité, au moment où on démolissait ce mur. Il paraît qu'il se

forme d'abord une combinaison d'hydrate de chaux et de carbonate calcaire, laquelle finit par se changer complètement en carbonate. C'est en vertu de ces propriétés que le mortier produit une jonction tellement forte, que, si l'on essaie de séparer deux pierres, la masse pierreuse se rompt plutôt que le mortier ne lâche prise; voilà la cause de la grande solidité du mortier attaché aux pierres provenant de bâtimens très vieux, par exemple de vieux châteaux. Le mortier dont on s'est servi autrefois n'est dans aucun cas meilleur que celui qu'on prépare encore.

La chaux cuite peut contenir tout au plus 10 pour cent de matières étrangères sans perdre la propriété de former une pâte liante avec l'eau. A-t-on cuit du calcaire magnésien (*dolomie*) ou une pierre à chaux contenant beaucoup de ce calcaire, de sorte que le contenu de la chaux en magnésie s'élève de 20 à 25 pour cent, le résidu de la calcination se délite par l'extinction, mais la magnésie l'empêche de former une pâte liante : une chaux pareille porte le nom de chaux maigre, l'autre s'appelle chaux grasse.

Pour les maçonneries exposées à l'action de l'eau on emploie le mortier hydraulique dont l'efficacité repose sur un procédé chimique. Le deutoxide de fer ou de manganèse enlève à l'eau de chaux une quantité insensible de cette terre alcaline, l'alumine un peu, l'acide silicique gélatineux bien davantage, et l'argile qui donne de la chaux hydraulique, lui en prend le plus.

En outre si on mêle de la silice, obtenue par la voie humide et desséchée, avec de la chaux et une petite quantité d'eau et qu'on abandonne le tout pendant quelque temps au repos, la silice se combine avec la chaux; ce qui le prouve, c'est, qu'en traitant le mélange avec

des acides, on en sépare une portion de l'acide silicique à l'état gélatineux. Lorsqu'après avoir réduit en poudre très ténue du leucite ou du feldspath, qui contiennent l'un et l'autre de la silice, de l'alumine et de la potasse, ou d'autres fossiles composés de potasse et de soude, on les gâche très intimement avec de l'hydrate de chaux et un peu d'eau, et qu'on laisse reposer long-temps la bouillie, la majeure partie de l'alcali se sépare et la masse prend de la consistance. Si, au lieu de ces fossiles, on emploie de l'argile, qui retient faiblement l'acide silicique à cause de son origine par la voie humide, la combinaison avec la chaux se fera encore plus facilement. En calcinant au rouge un mélange d'argile et de carbonate de chaux, on obtient une combinaison, qui, par le traitement avec l'eau, abandonne seulement assez de chaux pour se convertir en un résidu de silicate neutre de chaux ($CaO + Si3O$), quel que soit l'excès de carbonate de chaux qu'on ait fait entrer dans le mélange. Lorsqu'on délaie la combinaison dans l'eau de manière à la réduire en pâte, l'eau est absorbée et la masse se durcit. Il paraît résulter de ces faits que la combinaison qui durcit sous l'eau est composée d'acide silicique, d'alumine, de chaux et d'eau combinée chimiquement et qu'elle ne diffère de quelques minéraux que par les proportions des principes constituans. Plus la chaux et l'argile sont mêlées intimement, plus la combinaison doit se former avec promptitude. Si les atomes étaient placés les uns à côté des autres, elle s'effectuerait instantanément; mais ce cas n'ayant pas lieu, elle s'opérera aux points de contact, les molécules de chaux très éloignées se dissoudront dans l'eau, et, l'argile attirant sans cesse la chaux dissoute, la combinai-

son se complétera peu à peu, de même que du chlorure de barium et du gypse arrosés d'eau se transforment très promptement en sulfate de baryte et en chlorure de calcium. Il faut calciner l'argile qu'on emploie pour lui faire acquérir une grande porosité.

Il est par conséquent incontestable que l'acide silicique et la chaux se combinent chimiquement par la voie humide. En mêlant de l'hydrate de chaux avec du trass moulu très fin ou avec de la pouzzolane également réduite en poudre, substances qui contiennent l'une et l'autre de l'acide silicique et de l'alumine, on obtient une masse qui devient dure sous l'eau. On appelle trass une substance composée principalement de pierre ponce, qui a été vomie par les volcans situés sur les bords du Rhin, quand ils étaient encore en activité, et que les eaux ont charriée et déposée au fond des vallées voisines, principalement au fond de celle de Brohl. La pouzzolane est une substance semblable qu'on trouve dans le voisinage de Pozzuoli près de Naples. Une espèce de mortier hydraulique, qui est surtout usitée en Hollande et en Italie et qui est la plus ancienne qu'on connaisse, se prépare avec 2 parties de pouzzolane, 1 partie de chaux et une partie de sable; on obtient les autres espèces de mortier hydraulique en faisant chauffer un mélange très intime de carbonate calcaire et d'argile jusqu'à ce que l'acide carbonique soit expulsé. Il faut alors se garder d'employer une température capable de fritter la masse. On peut former artificiellement le mélange dont il s'agit. A cet effet on broie très exactement ensemble, sous des meules verticales, 4 parties en volume de craie ou de pierre calcaire avec 1 partie d'argile, en humectant de temps à autre la masse avec

de l'eau; ensuite on réduit la pâte en briques qu'on soumet à l'action de la chaleur.

Cependant on trouve si fréquemment dans la nature un mélange intime de carbonate de chaux et d'argile, qu'il n'y a que peu d'endroits où l'on soit obligé de procéder à cette préparation artificielle; ce mélange est connu sous le nom de marne. Une marne, qui contient 13 à 19 pour cent d'argile, donne un bon mortier hydraulique, et si l'argile se trouve mêlée avec un excès d'acide silicique, cette circonstance rehausse les bonnes qualités du mortier.

Suivant des expériences en petit, le calcaire magnésien mérite la préférence sur le carbonate de chaux. La marne doit en outre présenter un mélange intime d'argile et de carbonate calcaire; il faut que l'argile ne s'y rencontre point en couches. La meilleure chaux hydraulique s'obtient au moyen d'une pierre calcaire argileuse, qu'on trouve en masses concrétionnées dans la marne, et qui se représente en blocs isolés dans le lit de la Tamise; après l'avoir cuite, on la fait moudre et on la passe au tamis. Si on la réduit en bouillie épaisse en la gâchant avec de l'eau, elle se prend en masse solide aussi promptement que le gypse; sa solidité augmente avec le temps pendant lequel elle est immergée, et elle finit par acquérir la dureté de la pierre à chaux. On y ajoute du sable lorsqu'on veut s'en servir en place du mortier ordinaire ou pour crépir des maisons. Il paraît que ce mortier réalise le mélange le plus intime d'argile et de carbonate calcaire.

Je reviendrai plus loin sur l'application de la chaux comme engrais et pour d'autres usages.

Le *deutoxide de calcium* s'obtient sous la forme de

paillettes cristallines en ajoutant une dissolution étendue d'eau oxigénée à une dissolution de chaux; il se décompose très facilement.

Sulfure de calcium. On obtient le protosulfure de calcium de la même manière que le sulfure de barium; presque tout-à-fait blanc, il n'a qu'une légère teinte de rougeâtre; sa solubilité dans l'eau est très insignifiante. En faisant bouillir pendant quelque temps de l'hydrate de chaux avec de l'eau et du soufre et en laissant refroidir la liqueur, on obtient du bisulfure de calcium en cristaux rouges qui sont solubles dans 400 parties d'eau froide. Si le soufre est en excès et qu'on prolonge l'ébullition, il se forme une dissolution de quintisulfure de calcium. Cette dissolution s'emploie au lieu de potasse dans les blanchisseries de linge; outre le quintisulfure de calcium, elle contient de l'hyposulfite de chaux et d'ordinaire aussi du deutosulfure de calcium.

Sulfate de chaux. Le sulfate de chaux qu'on trouve dans la nature est ordinairement combiné avec de l'eau et s'appelle alors gypse (Ca O S 3 O + 2 . 2 H O). Quand je ferai plus tard l'histoire des altérations chimiques que la surface terrestre a subies, je rapporterai, que des strates de gypse se sont formés généralement lors de la déposition lente et tranquille des couches horizontales du sein de l'eau qui les tenait en dissolution. On trouve le gypse dans les parties inférieures du terrain secondaire, dans le grès, le calcaire coquillier et en particulier dans les marnes irisées. On le rencontre encore au milieu des dépôts d'eau douce qui se sont opérés dans des gorges et des bassins tertiaires. Ces formations ont dépendu de la solubilité du gypse dans l'eau, dont 400 parties dissolvent 1 partie. Voilà pourquoi

nous trouvons des cavernes creusées par l'eau dans les montagnes gypseuses, et très fréquemment des dépôts de gypse plus récens dans des fentes produites plus tard. On trouve parfois le sulfate de chaux dans l'état anhydre au milieu de ses dépositions qui sans nul doute se sont formées par la voie humide; on lui donne alors le nom d'anhydrite et l'on n'est pas encore d'accord sur la manière dont il s'est produit. La chaux sulfatée entre en fusion à une forte température rouge, et prend par ce moyen la même forme cristalline sous laquelle on connaît l'anhydrite.

Le gypse se rencontre quelquefois dans la nature en beaux cristaux et en grandes masses cristallines; dans l'état de pureté il est tout-à-fait incolore et transparent; en évaporant sa dissolution aqueuse, on l'obtient quelquefois en cristaux déterminables. Il prend la forme la plus élégante lorsqu'il se dépose lentement contre les épines dans les bâtimens de graduation. La forme, la direction du clivage et d'autres propriétés de ces cristaux sont absolument les mêmes que pour les cristaux naturels.

Le gypse échauffé jusqu'à 115°, perd son eau de cristallisation qui s'élève à 20,78 pour cent. Dans cet état on le nomme plâtre. Réduit en poudre et gâché avec une suffisante quantité d'eau pour le mettre en bouillie, le plâtre se prend en masse ferme au bout de quelques instans. Au moment où on le gâche, il s'échauffe. Ces phénomènes se conçoivent facilement, en admettant que le plâtre reprend l'eau que la calcination lui avait fait perdre et qu'il se forme un réseau de cristaux capable de renfermer mécaniquement, dans ses pores, l'eau ajoutée en excès. Cette propriété a rendu

le gypse très important pour la bâtisse, pour le moulage, etc. Le gypse se cuit en grand dans des parallélipipèdes vides, recouverts d'un toit et fermés par trois murs de 9 pieds de hauteur. L'un d'eux à 9 pieds de large, les deux autres en ont 18. La pierre à plâtre est disposée en tas soutenus par une espèce de pont de plusieurs arches *c* (*fig.* 31), dont les piles et les voûtes sont faites avec des morceaux de gypse choisis. Quand le four est plein, on allume un feu dans chaque arche; on choisit un combustible capable de développer une grande flamme, par exemple des ramilles. La flamme pénètre à travers toute la masse et en expulse l'eau. On doit conduire le feu doucement et avec précaution, pour que les morceaux inférieurs ne soient pas frittés, avant que ceux qui sont plus éloignés du foyer aient perdu leur eau.

Le gypse calciné qu'on emploie dans la bâtisse, principalement pour le plâtrage de l'intérieur des appartemens, est divisé à côté du four par le plâtrier et broyé ensuite davantage et tamisé par le plafonneur. On commence par appliquer le plus grossier que l'on couvre ensuite avec une couche de plâtre plus fin. On y ajoute plus ou moins d'eau suivant que l'application de l'enduit exige plus ou moins de temps.

Le marbre artificiel, qu'on appelle *stuc*, se prépare en prenant des morceaux de gypse choisis, purs et réduits à la grosseur d'un œuf de pigeon, et en les faisant cuire dans un four à pain jusqu'à ce qu'ils soient à peu près complètement dépouillés d'eau. Semblable au marbre naturel et susceptible d'un beau poli, le stuc est très souvent employé à l'ornement des murs, des colonnes, etc. Aussitôt qu'il est calciné et refroidi, on le

réduit en poudre et on le tamise. La poudre fine est délayée dans une dissolution de colle de poisson, dont on proportionne la concentration et la quantité de manière que la solidification ait lieu dans l'espace d'une demi-heure. Veut-on faire du marbre coloré, on gâche le plâtre avec des couleurs; et si c'est du marbre rubané qu'on veut produire, on façonne le plâtre coloré en gâteaux qu'on superpose les uns aux autres et qu'on coupe en morceaux. On étend alors les bandes obtenues de cette manière sur les objets qu'on veut en revêtir. Quand le gypse s'est bien durci, on humecte la surface avec une éponge et on l'égalise d'abord avec une pierre ponce grossière et ensuite avec une autre pierre ponce plus fine. On étend ensuite sur la surface du gypse desséché une bouillie de plâtre plus claire et une dissolution de colle plus concentrée que précédemment et on les y fait entrer en frottant avec les mains; dès que le gypse est parfaitement sec, on le polit au moyen d'un tampon de linge fin auquel on a fait adhérer du tripoli en poudre très ténue, puis on passe sur toute la surface avec une brosse trempée d'huile d'olive, et quand cette surface est séchée, on la repolit au moyen du tripoli et on l'enduit de nouveau d'huile d'olive. Les murs et les colonnes du musée de Berlin sont plâtrés d'après ce procédé.

Carbonate de chaux. Il appartient aux substances les plus répandues sur la surface de la terre; il constitue, à l'état de pierre calcaire, la masse principale des montagnes de plusieurs pays. Suivant la manière dont ces montagnes se sont formées, le carbonate de chaux peut avoir un aspect différent. A-t-il pu produire de gros cristaux, il se présente sous deux formes, sous celle de

spath calcaire ou sous la forme d'aragonite; l'aragonite est de beaucoup la forme la plus rare. On le reconnaît facilement à ce qu'étant échauffé, il tombe en poudre et s'étend comme des choux-fleurs, sans diminuer de poids. La cause de ce phénomène est que par l'action de la chaleur, l'attraction réciproque des molécules qui produit la forme cristalline du spath calcaire surmonte celle qui développe l'aragonite ; aussi trouve-t-on quelquefois les rhomboèdres du spath calcaire dans l'aragonite réduit en poudre au moyen de la caléfaction.

Le spath calcaire est clivable dans trois directions, ce qui permet d'en faire sortir un rhomboèdre. La pierre calcaire se compose en général de cristaux tellement petits qu'on ne peut les reconnaître isolément; les dissolvans permettent de se convaincre de leur existence. Le calcaire des montagnes de transition et d'alluvion et celui des formations tertiaires se sont cristallisés d'une dissolution aqueuse; on rencontre très rarement des montagnes de pierre calcaire formées de fragmens agglomérés.

Le marbre consiste en un amas de petits cristaux de spath calcaire reconnaissables; il a été ou fondu, comme celui qu'on trouve dans les montagnes primitives, ou dissous dans l'eau, comme le marbre des montagnes de transition. On obtient le carbonate de chaux en très beaux cristaux, quand l'eau, après avoir absorbé de l'acide carbonique en passant sur le sol, vient à traverser des voûtes et à dissoudre le mortier; on remarque des formations pareilles dans le château d'Heidelberg. C'est de cette manière qu'il se forme encore continuellement, dans les cavernes, des stalacmites, d'où l'on peut extraire de beaux rhomboèdres par le clivage. L'enve-

loppe solide de plusieurs animaux de la dernière classe, les coquilles des huîtres, les coquilles des moules, etc., consistent également en carbonate de chaux; de même les os des animaux qui jouissent d'une organisation plus compliquée sont en partie composés de carbonate calcaire. Les os humains renferment 1 partie de carbonate de chaux sur 4 parties de phosphate de la même base.

Lorsqu'on échauffe le carbonate de chaux de manière que l'acide carbonique puisse s'échapper facilement, il se décompose; dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsqu'on ne favorise pas le dégagement de l'acide carbonique, le carbonate calcaire fond, de sorte que son point de fusion et la température à laquelle il est décomposé sont très voisins l'un de l'autre.

Le carbonate de chaux peut être considéré comme absolument insoluble dans l'eau; mais il s'y dissout à la faveur d'un excès d'acide carbonique, et comme cet acide se trouve pour ainsi dire sans exception dans toutes nos sources, celles-ci tiennent du carbonate de chaux en dissolution, si elles sont arrivées quelque part en contact avec ce corps.

Quand l'acide carbonique devient libre, le carbonate de chaux se dépose. Souvent ce phénomène s'opère déjà au moment où la source vient en contact avec l'air, et quelques sources le produisent avec une telle force, qu'il suffit d'en arroser différens objets pour les recouvrir très promptement d'une croûte de carbonate calcaire. Il y a à Clermont une source dont on tire parti pour revêtir ainsi d'une enveloppe pierreuse des corbeilles remplies de fruits, des animaux et d'autres objets; il en est de même pour la cascade près de Terni. Des ruisseaux de cette espèce ont donné lieu à une for-

mation toute récente de pierre à chaux appelée tuf calcaire; ces dépositions continuent encore de se produire, comme on peut le voir, par exemple, sur différens points de la vallée de Leiné près de Goettingue. Lorsqu'on fait bouillir une eau de source pareille, le carbonate de chaux se dépose sous la forme d'une croûte au fond des vaisseaux. Ce sédiment est nuisible dans les grands appareils, par exemple, dans les chaudières à vapeur; on prévient sa formation en jetant quelques pommes de terre dans l'eau. Le carbonate de chaux se dépose en petits cristaux contre les parois des vaisseaux, en faisant dégager lentement l'acide carbonique d'une eau qui tient du carbonate de chaux en dissolution.

Lorsqu'on dissout de la chaux dans une dissolution de sucre, et qu'on expose la liqueur à l'air, la chaux attire l'acide carbonique et il se forme des cristaux qui sont composés de carbonate calcaire et d'eau de cristallisation, et dans lesquels l'oxigène de l'eau est à celui de la terre calcaire comme 5 : 1. Pour former la dissolution de chaux, on ajoute un excès de cette terre à 2 parties d'eau, où l'on a fait dissoudre une partie de sucre. Les cristaux se forment le mieux à une basse température. L'eau de cristallisation s'en sépare entre 28 et 30°.

Lorsqu'on ajoute un carbonate alcalin à un sel calcaire dissous, il se produit d'abord un précipité volumineux qui paraît être l'hydrate mentionné plus haut; mais ce précipité ne tarde pas à se transformer en une poudre dense qui est la combinaison anhydre.

Phosphate de chaux. On obtient le sousbiphosphate de chaux (2 C a 2 O + 2 P 5 O) en ajoutant une dissolution diluée de phosphate de soude cristallisé à celle

d'un sel neutre de chaux. Lorsqu'on fait digérer ce précipité avec de l'ammoniaque, ou lorsqu'on précipite au moyen de l'ammoniaque une dissolution de phosphate de chaux dans des acides, il se forme un précipité gélatineux de soustriphosphate de chaux ($3 Ca 3 O + 2 P 5 O$), dans lequel la même quantité d'acide est combinée avec 1 ½ fois autant de chaux que dans le sel ordinaire. En calcinant des os au contact de l'air jusqu'à ce qu'ils soient devenus blancs, les dissolvant dans de l'acide muriatique, et déterminant la quantité d'acide carbonique qui se dégage dans cette opération, précipitant alors la dissolution avec de l'ammoniaque et la liqueur ammoniacale avec de l'acide oxalique, on trouve que la chaux précipitée par l'acide oxalique donne du carbonate de chaux neutre avec l'acide carbonique développé; les os brûlés contiennent par conséquent ce phosphate de chaux $2 Ca 2 O + 2 P 5 O$ et du carbonate de chaux $Ca O + C 2 O$. Outre ces deux combinaisons les os renferment du chlorure et du fluorure de calcium. La même combinaison unie avec un peu de chlorure de calcium et de fluorure de calcium se rencontre également dans la nature; ce minéral est connu sous le nom d'apathite.

L'acide phosphorique forme encore plusieurs autres combinaisons avec la chaux.

Le phosphate de chaux joue un rôle important dans la conservation de l'organisme animal. Il forme le principal élément constituant de la partie solide des animaux, laquelle ne cesse de se dissoudre et de se reconstituer. Il se trouve dans les alimens végétaux et animaux, comme aussi dans différens liquides du corps animal, et il est sécrété par l'urine.

Chlorite de chaux. J'ai déjà rapporté précédemment la

grande importance qu'a fait acquérir au chlore la facilité avec laquelle il décompose les combinaisons végétales et animales. L'application et la préparation du chlore lui-même pour l'usage ordinaire sont accompagnées de difficultés. On se sert en sa place du chlorure de chaux qui est solide et d'un transport facile, qu'on peut préparer en grand et dont l'usage offre encore maint avantage. Cette combinaison se prépare en développant du chlore avec du sel de cuisine, de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse (t. 1, p. 61). On verse le mélange de sel marin et de peroxide de manganèse dans un grand vase de plomb *h* (*fig.* 32) au moyen de l'ouverture *i*, et on y ajoute l'acide sulfurique par l'entonnoir *b*. La partie inférieure du vase est placée dans une chaudière de fer *e*. On échauffe le mélange en faisant passer, par le tuyau *l*, un courant de vapeur d'eau entre les parois de la chaudière et ceux du vaisseau. Pour que la réaction s'opère d'une manière uniforme, on agite constamment la masse au moyen d'un châssis qu'on fait tourner autour de son axe par la croix extérieure *n*. Cet agitateur est en fer recouvert de plomb. L'intérieur du vase est isolé de l'air extérieur avec de l'acide sulfurique ; quand tout le chlore s'est dégagé, on fait sortir le résidu par l'ouverture *g*. Le sulfate de soude contenu dans ce résidu s'exploite pour carbonate de soude (t. 3, p. 60). On conduit le chlore par le tuyau *a* dans une chambre fermée et bâtie entièrement en pierres de taille. Il y a dans cette chambre des claies semblables à celles qu'on emploie pour dessécher le sel (t. 3, p. 78), et sur les planches desquelles se trouve une couche mince de chaux éteinte. A défaut de claies on couvre le fond de la chambre d'une couche de 3 à 4 pouces de

chaux, qu'on remue sans cesse avec des râteaux dont les manches passent par des trous pratiqués dans les murs. Les ouvertures par lesquelles le chlore pourrait s'échapper sont bouchées avec de l'hydrate de chaux qui s'y combine. Quand l'opération est terminée, on ouvre la porte qui est fermée hermétiquement, on emballe le chlorure de chaux dans des tonneaux, et l'on introduit du nouvel hydrate.

Quelques fabriques préparent le chlorure de chaux pour leur propre usage en faisant passer du chlore dans un long vase cylindrique rempli de chaux délayée dans une grande quantité d'eau et agitée d'un mouvement de rotation continuel. Par ce moyen, le gaz est absorbé tout de suite, quoique la nécessité où l'on est d'éviter toute pression s'oppose à ce qu'on puisse le conduire jusqu'au fond de la liqueur.

Le chlore ne se combine pas avec la chaux anhydre. 28,5 parties de chaux convenablement éteinte absorbent 24 à 28 parties de chlore. Dix parties d'eau enlèvent la combinaison douée de la faculté blanchissante à une partie de chlorure de chaux solide, et laissent de l'hydrate de chaux, qui y était contenu en excès. La dissolution réagit à la manière des alcalis. Un papier de tournesol qu'on y plonge, ne perd pas sa couleur sur-le-champ; ce phénomène s'opère plus rapidement, quand on le retire de la liqueur et qu'il peut attirer l'acide carbonique de l'air. Lorsque, après avoir tracé des caractères d'écriture sur de l'étoffe de coton rouge au moyen d'une dissolution d'acide tartrique épaissie avec de l'amidon, on laisse cette étoffe pendant quelque temps dans une dissolution de chlorure de chaux, l'écriture paraîtra tout-à-fait blanche, tandis que sur toutes les

autres places la couleur n'éprouvera pas d'altération. Veut-on par conséquent employer la dissolution en grand, il faut aciduler les substances à blanchir; on peut employer pour cet usage de l'acide hydrochlorique très dilué, qui donne du chlorure de calcium facile à retirer des étoffes par le lavage en raison de sa grande solubilité. Veut-on se servir du chlorure de chaux pour détruire dans l'air des substances odorantes ou contagieuses, on trempe un morceau de vieille étoffe de coton dans une dissolution diluée de chlorure de chaux, et on le suspend dans l'enceinte où on se propose de faire agir le chlorure de chaux; la dissolution abandonne le principe actif à mesure qu'elle attire l'acide carbonique de l'air, par conséquent d'une manière très lente. Le titre d'un chlorure de chaux se détermine d'après la quantité de dissolution d'indigo qu'un poids connu de ce chlorure peut décolorer.

Les opinions sont partagées sur la nature du chlorure de chaux; on le considère comme un mélange de chlorite de chaux et de chlorure de calcium, ou bien comme une combinaison de chlore et de chaux. Mais ni l'une ni l'autre combinaison n'a encore pu jusqu'ici s'obtenir en cristaux; car en évaporant la dissolution à l'abri du contact de l'air, on lui fait perdre sa faculté de blanchir, et il se forme un mélange de chlorure de calcium et de chlorate de chaux. En ajoutant du nitrate d'oxide d'argent à la dissolution, on obtient du chlorure d'argent; mais ce phénomène ne prouve pas l'existence du chlorure de calcium, puisqu'il se produit également quand on ne fait passer que du chlore par la dissolution d'un sel d'argent : on obtient en effet par ce moyen du chlorate d'oxide d'argent et du chlorure d'argent.

Les expériences nombreuses qu'on a faites pour dé
cider cette question, s'accordent avec l'une et l'autr
manière de voir. Cependant l'hypothèse qui consiste
regarder le chlorure de chaux comme composé de chlo
rite de chaux, est de beaucoup la plus probable, at
tendu que la liqueur, rendue très faiblement acide pa
l'acide nitrique, exhale l'odeur de l'acide chloreux, e
qu'entre deux hypothèses, il faut toujours opter pou
celle en faveur de laquelle milite le plus grand nombr
de faits analogues. Or, dans le cas actuel, il y a pein
une seule combinaison d'une base avec un corps simpl
dont l'existence ait été mise hors de doute par des expé
riences exactes et qu'on puisse alléguer à l'appui de l
réalité d'une combinaison de chlore et de chaux, tandi
que les iodates, les chlorates, les bromates, les sulfate
et les hyposulfites se forment au contraire d'une maniè
semblable à celle que nous admettons ici pour le chlo
rite de chaux. Dans cette hypothèse, le blanchiment a
moyen du chlorure de chaux repose sur ce que les ma
tières colorantes cèdent de l'hydrogène à l'oxigène et a
chlore de l'acide chloreux, en même temps que l'acid
hydrochlorique se porte sur la chaux pour produire d
l'eau et du chlorure de calcium.

De même qu'on est en droit de considérer le chlorur
de chaux comme un composé de l'acide chloreux, d
même il est permis d'admettre l'existence de cet acid
dans la liqueur qu'on obtient en faisant passer une cer
taine quantité de chlore par une dissolution de carbo
nate de potasse ou de soude. On dissout ordinairemen
15 parties de carbonate de soude cristallisé dans 40 par
ties d'eau et on conduit dans la dissolution tout le chlor
qui se dégage d'un mélange de 2 parties de peroxide d

manganèse et 6 parties d'acide muriatique. La dissolution contient alors du chlorite de soude, du chlorure de sodium et du bicarbonate de soude. Si l'on y fait passer une plus grande quantité de chlore, ou si on évapore la liqueur, il se forme un chlorate.

On obtient également une dissolution de chlorite de soude, en mêlant l'hydrate calcaire avec du sulfate de soude avant d'y faire arriver du chlore, ou bien en dissolvant le chlorure de chaux dans l'eau et ajoutant du sulfate de soude à la dissolution, ce qui donne lieu à la formation d'un précipité de sulfate de chaux.

Chlorure de calcium. On se procure cette combinaison en épuisant par l'eau le résidu qui se forme dans la préparation de l'ammoniaque (t. 3, p. 87), et en neutralisant la liqueur claire avec de l'acide hydrochlorique. La dissolution évaporée jusqu'à la consistance sirupeuse donne une combinaison de chlorure de calcium et d'eau par le refroidissement.

J'ai déjà mentionné (t. 1, p. 271) l'usage qu'on fait de cette combinaison pour développer un grand froid. Soumis à l'action de la chaleur, les cristaux abandonnent leur eau de cristallisation. Échauffée au rouge, elle fond pour se prendre en une masse cristalline ; on a coutume de la verser sur une plaque de tôle froide, de la concasser immédiatement en morceaux et de la conserver dans un flacon bouché hermétiquement, afin de s'en servir pour dessécher les gaz, comme je l'ai déjà souvent rapporté. Exposée à l'air, elle ne tarde pas à en attirer de l'humidité et à se déliter.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de chlorure de calcium avec un excès de chaux, qu'on filtre la liqueur encore chaude et qu'on la laisse refroidir, il se produit

des cristaux d'une combinaison de chlorure de calcium, de chaux et d'eau (Ca 2 Cl + 3. Ca O + 15 . 2 H O), qui est décomposée par l'eau aussi bien que par l'alcool, en laissant de l'hydrate de chaux.

On obtient une combinaison de chlorure de calcium et d'oxalate de chaux avec de l'eau de cristallisation (Ca 2 Cl + Ca O 2 C 3 O + 7 . 2 H O), sous la forme de beaux cristaux inaltérables à l'air, en faisant dissoudre jusqu'à refus de l'oxalate de chaux dans de l'acide muriatique échauffé et en abandonnant la dissolution au refroidissement. Les cristaux sont décomposés par l'eau qui dissout le chlorure de calcium. Lorsqu'on dissout parties égales d'acétate de chaux et de chlorure de calcium dans l'eau et qu'on laisse la dissolution s'évaporer lentement, les deux sels s'unissent entre eux et avec de l'eau pour se prendre en beaux cristaux (Ca 2 Cl + Ca O $\bar{A}$ + 10 . 2 H O) qui ne subissent pas d'altération de la part de l'air. Échauffés jusqu'à 130°, les cristaux de l'une et de l'autre combinaison perdent leur eau de cristallisation sans se déliter ni sans se résoudre plus tard en liquide à l'air; l'une et l'autre combinaison existent par conséquent aussi à l'état anhydre.

Fluorure de calcium, spath fluor. La nature nous l'offre en masses compactes et en cristaux; il se rencontre dans le commerce. On l'emploie pour corroder le verre (t. 2, p. 214). En traitant du carbonate de chaux avec de l'acide hydrofluorique, on obtient le fluorure de calcium à l'état de poudre grenue. Lorsqu'on verse la dissolution d'un fluorure à celle du sel de chaux, il se forme un précipité gélatineux. Les acides hydrofluorique, muriatique et nitrique ne dissolvent qu'une petite quantité de fluorure de calcium; il est insoluble

dans l'eau. Réduit en poudre très ténue et calciné avec du carbonate de soude ou de potasse, il se décompose.

VIII. MAGNÉSIUM.

Pour obtenir le magnésium on met du sodium au fond d'un tube de verre, et par dessus ce métal des morceaux de chlorure de magnésium dont je rapporterai tantôt la préparation; on échauffe le sodium pour le faire fondre, et on détermine l'immersion du chlorure de magnésium dans le bain en agitant le tube; la décomposition n'a lieu qu'au rouge, et elle s'opère alors avec une forte ignition. Après qu'on a extrait le chlorure de sodium au moyen de l'eau, le magnésium reste sous la forme de petits globules qu'on peut réunir en les faisant fondre sous une couche de chlorure de sodium, à une température rouge peu intense.

Le magnésium a la même couleur et le même éclat que l'argent, il est malléable, et il ne s'altère ni dans l'air ni au contact de l'eau ; les acides le dissolvent avec dégagement d'hydrogène. Échauffé jusqu'au rouge, il prend feu et il continue de brûler avec une vive lumière. Il s'unit au gaz chlore en dégageant de la lumière.

La magnésie. Jusqu'ici on ne connaît au magnésium que ce seul degré d'oxigénation. On lui donne aussi le nom de terre amère, parce que ses sels ont une saveur amère et les Allemands l'appellent terre du talc (Talkerde), parce qu'elle se trouve dans un minéral nommé talc. On l'obtient en calcinant au rouge le carbonate de magnésie (*magnesia alba*) qui se décompose déjà à une température plus basse que le carbonate de chaux. La magnésie est infusible même devant le chalumeau à gaz

oxigène. Sa couleur est blanche et sa pesanteur spécifique s'élève à 2,3. Mise en contact avec l'eau, elle ne s'échauffe que d'une manière insensible, en s'y combinant pour produire un hydrate ($Mg\,O + 2\,H\,O$), qu'on trouve cristallisé dans la nature et qui contient 30,32 pour cent d'eau. L'état compacte du minéral s'oppose à ce qu'il absorbe l'acide carbonique de l'air, ce qui arrive toutefois à l'hydrate artificiel, parce qu'il est pulvérulent et très divisé. La magnésie est soluble dans environ 5000 parties d'eau froide. La composition de la magnésie a été déterminée par le même procédé qu'on a suivi pour les oxides métalliques précédens, savoir au moyen de l'analyse du sulfate de magnésie : elle contient 38,71 pour cent d'oxigène.

Sulfate de magnésie. Ce sel se forme encore continuellement dans la nature, par la réaction de l'acide sulfurique sur les minéraux qui contiennent de la magnésie; l'acide sulfurique, qui opère cette décomposition, résulte de l'oxidation des pyrites, ainsi que je l'expliquerai au long tout à l'heure en traitant de la préparation de l'alun. Aux minéraux magnésifères appartient la serpentine, qui constitue des montagnes entières, et dont on peut extraire la magnésie au moyen de l'acide sulfurique.

On trouve dans la nature différentes sources qui contiennent du sulfate de magnésie, par exemple, les sources de Seidschitz, Sedlitz et Puelna en Bohême, celle d'Epsom en Angleterre. On peut suivre avec quelque certitude la formation de ces eaux minérales, qui ressemble incontestablement à celle de plusieurs autres. En effet, à Sedlitz et à Seidschutz on creuse dans la marne des fosses d'une profondeur déterminée ; c'est

dans ces fosses que se rassemble l'eau minérale, et plus cette eau y séjourne long-temps, plus elle devient riche en principes constituans solides, par l'évaporation qui s'opère. Le gypse qui contient la marne se dissout dans l'eau et décompose le carbonate de magnésie également contenu dans la marne; de nouvelles quantités de gypse se dissolvent pour se décomposer encore. C'est ainsi qu'une source, par exemple, peut indiquer une teneur en sulfate de magnésie, légère, mais constante, lorsque après avoir passé par une couche de gypse et s'être saturée de ce sel, elle vient à traverser une couche de calcaire magnésien; car si l'on ajoute du carbonate de magnésie à une dissolution de gypse, celle-ci se décompose complètement dans l'espace de quinze jours en donnant du carbonate calcaire et du sulfate de magnésie.

En évaporant ces eaux minérales, on peut obtenir le sulfate de magnésie sous la forme cristalline. Cependant il n'y a que les deux méthodes suivantes qui permettent de préparer ce sel avec avantage en grand. L'une de ces méthodes consiste à calciner le calcaire magnésien, à le délayer dans l'eau pour le diviser exactement, et à saturer la terre avec de l'acide sulfurique : le sulfate de magnésie se dissout alors dans la liqueur et il reste du sulfate de chaux en non solution. Dans l'autre méthode on précipite avec de la chaux la dissolution d'hydrochlorate de magnésie contenue dans la liqueur qui reste finalement lorsqu'on traite les eaux-mères des salines (t. 3, p. 57), on sépare le précipité de la liqueur par la filtration, et on le dissout dans l'acide sulfurique. On peut utiliser de la même manière l'eau de mer ou les eaux-mères de la préparation du sel au moyen de l'eau de la mer.

On fait évaporer la dissolution de la magnésie, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur projetée sur un verre froid se prenne immédiatement en cristaux; par le refroidissement on obtient le sel en petits cristaux (Mg O + S 3 O + 7 . 2 H O) qui contiennent 7 proportions d'eau. En évaporant la dissolution jusqu'à pellicule cristalline et la mettant cristalliser dans un endroit chaud, on obtient des cristaux dont la forme diffère de celle des cristaux produits par la méthode précédente, et qui ne contiennent que 6 proportions d'eau. 100 parties d'eau à 0° dissolvent 25,76 parties de sulfate de magnésie (t. 1, p. 371). Il n'est point décomposé par la chaleur; à une très haute température il entre en fusion. Lorsqu'on fait évaporer à 50° une dissolution de sulfate de magnésie et de sel culinaire, il se sépare du sel culinaire, et la dissolution retient du sulfate de magnésie; mais lorsqu'on laisse cristalliser le mélange à 12 ½ °, du sel de Glauber se prend en cristaux et du chlorure de magnésium reste dissous dans la liqueur.

Carbonate de magnésie. Le carbonate de magnésie neutre (M g O + C 2 O) se trouve dans la nature sous la forme de cristaux rhomboédriques; les minéralogistes l'appellent magnésite. On l'obtient combiné avec de l'eau en dissolvant de la magnésie dans de l'eau chargée d'acide carbonique et en laissant la dissolution s'évaporer à l'air; les cristaux qui se forment par ce moyen contiennent trois proportions d'eau (M g O + C 2 O + 3. 2 H O). L'eau froide décompose ce sel: il reste une combinaison de magnésie avec une moindre quantité d'acide carbonique, et une partie du sel se dissout à la faveur de l'acide carbonique retenu par l'eau; l'eau bouillante opère un dégagement d'acide carbonique,

jusqu'à ce qu'il ne reste plus que la combinaison avec une moindre quantité d'acide carbonique, dont il vient d'être question. Par conséquent cette combinaison s'obtient aussi en précipitant une dissolution bouillante de sulfate de magnésie avec du carbonate de soude; la poudre bien lavée et séchée est composée de telle sorte que l'oxigène de la base: celui de l'acide : : 1 1/2 : 2, et que le même oxigène de la base : celui de l'eau : : 1 : 1.

Aucun autre carbonate ne présentant un pareil rapport entre l'oxigène de la base et celui de l'acide, c'est à juste titre qu'on considère cette combinaison comme formée de carbonate et d'hydrate de magnésie (2. Mg O C 2 O 2 H O + Mg O 2 H O). Ce qui milite encore en faveur de cette manière de voir, c'est qu'on connaît au cuivre et au zinc des carbonates dont les formules sont l'une 2. C u O C 2 O + Cu O 2 H O, et l'autre 3. 2 Z n 2 O C 2 O + 2. Z n O 6 H 3 O. Si l'on voulait considérer ces combinaisons comme basiques, on devrait adopter trois classes de combinaisons basiques, qui ne comprendraient que les trois cas isolés dont il s'agit.

On prépare en grand cette combinaison, qui est employée en médecine sous le nom de *magnesia alba*, en précipitant du sulfate de magnésie avec du carbonate de soude ou de potasse. A Bilin, en Bohême, on fait évaporer jusqu'à un certain point l'eau d'une source qui contient du sel amer, et celle d'une autre source qui renferme du carbonate de soude, et on mêle les deux dissolutions entre elles. Dans d'autres fabriques on précipite l'une par l'autre une dissolution étendue et bouillante de carbonate de soude et une dissolution semblable de sulfate magnésien, dont on emploie un

léger excès pour prévenir la formation d'un sel double de magnésie et de soude. Si on rassemble le précipité volumineux dans une corbeille quadrangulaire doublée intérieurement de linge, la poudre qui constitue ce précipité étant un peu cohérente, on peut diviser la masse en morceaux parallélipipédiques. La magnésie blanche, ainsi préparée, est très légère; elle est peu soluble dans l'eau; chauffée au rouge naissant, elle abandonne de l'eau et de l'acide carbonique.

La combinaison du carbonate de magnésie avec le carbonate de chaux est très répandue dans la nature; on l'y trouve en beaux cristaux (spath amer) et en masses compactes (calcaire magnésien, dolomie). Le calcaire magnésien ne forme pas seulement des montagnes isolées, mais encore des chaînes de montagnes entières; souvent il se trouve aussi en couches isolées et plus ou moins épaisses dans la pierre à chaux ordinaire; quelquefois il est mêlé intimement avec la pierre calcaire. Le carbonate de chaux se dissout beaucoup plus facilement dans les acides que le sel double; voilà pourquoi l'eau de source ou de pluie, qui contient de l'acide carbonique, n'enlève que la pierre à chaux à un mélange de cette pierre avec du calcaire magnésien. Les stalactites de plusieurs cavernes situées dans le calcaire magnésien, sont formées de carbonate de chaux pur. Lorsqu'une couche de pierre à chaux contenant du calcaire magnésien se trouve placée au-dessus d'une couche de matière imperméable à l'eau, par exemple d'argile, ou bien lorsqu'une telle couche est traversée par des filons capables d'arrêter l'eau, la pierre à chaux se dissout et le calcaire magnésien reste sous la forme d'une masse poreuse et cristalline. Il n'est pas rare de trouver des montagnes

de calcaire magnésien séparées de cette manière; souvent aussi ce calcaire s'est primitivement déposé ainsi de sa dissolution. Le calcaire magnésien fond à une température aussi élevée que celle de la lave liquide du Vésuve, et se prend en une masse cristalline par le refroidissement.

Du *carbonate double de potasse et de magnésie* se sépare en gros cristaux, lorsque après avoir mêlé une dissolution de muriate de magnésie avec un excès de carbonate de potasse neutre, on abandonne la liqueur au repos pendant quelques jours. Arrosé d'eau, ce sel se décompose en laissant de la magnésie blanche. Il est intéressant à cause de sa composition; car il résulte de la combinaison du bicarbonate de potasse avec le carbonate neutre de magnésie (K O 2. C 2 O + 2. Mg O C 2 O + 9. 2 H O).

Le *phosphate de magnésie* se trouve dans la semence des graminées, principalement dans celle des céréales, et conséquemment aussi dans nos alimens solides et liquides, par exemple, dans la bierre; il s'introduit par assimilation dans les parties solides et liquides des animaux.

Sous-biphosphate d'ammoniaque et de magnésie. On trouve cette combinaison dans les calculs urinaires, quelquefois en cristaux déterminables. On l'obtient en ajoutant d'abord du sel ammoniac, ensuite de l'ammoniaque et enfin du phosphate de soude à la dissolution d'un sel de magnésie; complètement insoluble dans une liqueur qui contient des phosphates, elle est un peu soluble dans l'eau pure.

Silicate de magnésie. On trouve dans la nature du silicate neutre de magnésie (Mg O Si 3 O) combiné avec

de l'eau de cristallisation; on le connaît sous le nom d'écume de mer et de pierre de lard. L'une et l'autre substance contiennent l'acide silicique et la magnésie dans la même proportion. Le contenu en eau n'a pas été trouvé le même dans différens échantillons de l'une aussi bien que de l'autre substance. Le talc a une composition semblable.

Le *sesquisilicate de magnésie avec de l'hydrate de magnésie* (2. Mg O ²/₃. Si 3 O + Mg O 2. 2 H O) est connu sous le nom de serpentine. On le trouve tantôt pur, tantôt à l'état de roche serpentineuse, mêlé de beaucoup de substances et formant des montagnes entières. Il contient fréquemment des pyrites; si celles-ci viennent à s'oxider, l'acide sulfurique qui en résulte décompose la serpentine et il se forme du sulfate de magnésie. Facile à décomposer par les acides, par exemple, par l'acide sulfurique, l'acide muriatique, la serpentine peut être employée à préparer le sulfate de magnésie.

Toutes ces combinaisons se laissent entamer par les instrumens tranchans et façonner au tour, ce qui permet d'en confectionner différens ustensiles. Les Grecs font mention du λίθος Μαγνήσιος comme d'un minéral semblable à l'argent et employé à faire différens objets au tour. C'est de là que dérivent incontestablement les noms *magnesia alba* et magnésie.

La magnésie se trouve avec de l'acide silicique dans l'olivine, dans l'hornblende et dans l'augite, comme aussi dans plusieurs autres minéraux, dans lesquels le silicate de magnésie forme des sels doubles avec d'autres silicates. Je reviendrai dans une division à part sur ces

combinaisons qui jouent un rôle important dans les changemens de la surface terrestre.

Le *sulfure de magnésium* s'obtient en faisant chauffer du sulfate de magnésie dans un creuset brasqué. La magnésie et le soufre n'agissant pas l'un sur l'autre lorsqu'on les échauffe ensemble jusqu'à ce que le soufre se distille, en faisant bouillir la magnésie avec du soufre, on ne produit qu'une réaction très insignifiante. La magnésie se dissout, lorsque après l'avoir mise en suspension dans l'eau, on fait traverser celle-ci par un courant d'hydrogène sulfuré; on donne lieu à une réaction semblable en précipitant du sulfate de magnésie avec du sulfure de barium. Lorsqu'on évapore cette dissolution et qu'on fait chauffer le résidu, celui-ci se transforme en magnésie.

La magnésie termine la série des oxides susceptibles d'être transformés par le soufre en sulfures métalliques et en sels contenant de l'acide sulfurique ou de l'acide hyposulfureux.

Chlorure de magnésium. Cette combinaison s'obtient en conduisant du chlore gazeux ou de l'acide hydrochlorique sur de la magnésie incandescente: dans le premier cas il se dégage du gaz oxigène et dans le second cas de l'eau. On l'obtient également en saturant des parties égales d'acide muriatique avec de l'ammoniaque et avec de la magnésie blanche, mêlant les dissolutions et les faisant évaporer. La masse sèche est versée petit à petit dans un creuset de platine, et échauffée jusqu'à ce que tout le sel ammoniac se soit dégagé et que le chlorure de magnésium entre en fusion. Ce composé sert à préparer le magnésium. Lorsque après avoir neutralisé de la magnésie avec de l'acide hydrochlorique, on évapore la dissolution, celle-ci donne, par le refroi-

dissement, de gros cristaux de chlorure de magnésium avec de l'eau de cristallisation; essaie-t-on d'expulser cette eau par la chaleur, la combinaison se décompose en acide hydrochlorique qui se dégage et en magnésie qui reste. Le chlorure de magnésium se trouve dans différentes sources salées; il fait que le sel marin qu'on retire de ces sources, s'humecte à l'air et se résout quelquefois en liquide; il existe aussi dans l'eau de la mer et dans quelques lacs, par exemple, dans la mer Morte.

Bromure de magnésium. Cette combinaison se trouve dans l'eau de la mer et dans différentes sources salées, par exemple dans celles de Schœnebeck, de Kreutznach, etc. Pour extraire le brôme de cette combinaison, on prend 4 parties d'eau-mère concentrée (t. 3, p. 57), qui contient cette combinaison en même temps qu'une grande quantité de chlorure de magnésium, on les mêle avec 4 parties d'acide sulfurique de 1,52 de densité, et on distille la liqueur jusqu'à ce que 3 parties d'acide muriatique aient passé; l'acide hydrobromique aqueux reste. Car une dissolution aqueuse de l'acide hydrobromique peut être concentrée par l'évaporation, jusqu'à ce qu'elle bouille à 126° et que sa pesanteur spécifique soit de 1,5, et alors elle n'éprouve plus de changement par la distillation; elle se distille par conséquent à une température plus élevée que l'acide muriatique. En y ajoutant du peroxide de manganèse et en distillant avec précaution, on obtient le brôme élémentaire.

IX. ALUMINIUM.

L'aluminium appartient, après le silicium et le calcium, aux substances les plus répandues sur la surface solide de la terre, et cela dans sa combinaison avec

l'oxigène à l'état d'alumine. Ce métal tire son nom de l'alun (alumen), composé de sulfate d'alumine et de potasse. L'extraction du métal au moyen de l'alumine est accompagnée de grandes difficultés; mais il s'obtient très facilement en faisant chauffer ensemble du potassium et le chlorure d'aluminium dont j'indiquerai tantôt la préparation. Au fond d'un petit creuset de porcelaine on place des morceaux de potassium pur, qu'on recouvre d'un volume égal de chlorure de magnésium en morceaux; on échauffe insensiblement le creuset, au-dessus de la lampe à esprit de vin, jusqu'à ce que sa température approche du rouge. La décomposition s'opère promptement et avec déflagration; il est par conséquent à propos d'assujettir le couvercle du creuset avec un fil. Dès que le creuset est refroidi on le projette dans de l'eau; le chlorure de potassium contenu dans la masse noire-grise, qui est ordinairement fondue, se dissout dans l'eau, et l'aluminium se sépare sous la forme d'une poudre grise composée de paillettes cristallines, ainsi qu'il est aisé de le voir en la tenant contre la lumière. Sous le brunissoir il prend un éclat métallique semblable à celui de l'étain; il ne fond pas encore à une température rouge-blanc faible. Chauffé dans l'air jusqu'au rouge, il prend feu; il brûle dans le gaz oxigène, après qu'il a été chauffé au rouge, en développant tant de chaleur, que l'alumine produite entre en fusion. L'aluminium ne décompose point l'eau à la température ordinaire; au point d'ébullition de ce liquide, il en opère à la vérité la décomposition; mais seulement d'une manière faible. Les acides dilués le dissolvent avec dégagement de gaz hydrogène; les alcalis jouissent de la même propriété : voilà pourquoi il faut éviter d'employer un

excès de potassium, lorsqu'on prépare l'aluminium, puisque en faisant agir l'eau sur le mélange décomposé on produirait alors de la potasse.

L'*alumine* est le seul degré d'oxigénation de l'aluminium qu'on connaisse jusqu'à présent. Elle s'obtient en dissolvant de l'alun pur dans l'eau et en le précipitant avec du carbonate de soude, qu'on doit ajouter bouillant et en excès, pour décomposer la combinaison basique de l'acide sulfurique avec l'alumine, qui se précipite d'abord. L'alumine séparée par la filtration et lavée contient toujours encore un peu de sel potassique; c'est pourquoi on la dissout dans l'acide hydrochlorique, on la précipite par l'ammoniaque en excès, on la lave, on la fait sécher lentement et on la calcine au rouge. On l'obtient alors sous la forme d'une poudre blanche, légère, qui attire très rapidement l'eau de l'air, notamment plusieurs centièmes de son poids lorsque l'air est humide, comme cela s'observe en général pour les corps pulvérulens (t. I, p. 394). Parfaitement insoluble dans l'eau, elle se dissout dans une dissolution de potasse, de soude, de baryte et de strontiane; mais l'ammoniaque n'en dissout que fort peu. Avant d'avoir subi la calcination au rouge, l'alumine se dissout aisément dans les acides : après la calcination, elle ne s'y dissout qu'au moyen d'une longue digestion. L'alumine n'a qu'une faible affinité pour les acides; voilà pourquoi elle n'entre pas en combinaison avec l'acide carbonique (t. I, p. 414). La saveur des sels alumineux est douce et astringente.

Devant le chalumeau à gaz oxigène elle fond en un globule incolore. La nature nous l'offre en cristaux qui ne le cèdent que peu en dureté au diamant. Les cristaux purs sont incolores. Deux pierres précieuses connues,

savoir le saphir et le corindon, sont de l'alumine pure, colorée par de légères quantités de matières étrangères; le premier est bleu et le second rouge. Leur pesanteur spécifique s'élève à 3,9.

La forme cristalline de l'alumine est la même que celle du deutoxide de fer qui contient 2 atômes de métal et 3 atomes d'oxigène. La nature nous l'offre quelquefois en combinaison avec des bases par rapport auxquelles elle joue le rôle d'acide : dans le spinelle (Mg O + Al 3 O) en combinaison avec la magnésie, dans le gahnite en combinaison avec l'oxide de zinc (Zn O + Al 3 O). Dans ces deux combinaisons l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 3 : 1; le même rapport a lieu, dans les sels doubles ordinaires, entre l'oxigène de l'alumine et celui de la seconde base. On est en droit de conclure de là (t. 2, p. 24), que dans l'alumine, 3 atomes d'oxigène sont combinés avec 2 atomes de métal. La composition de l'alumine a été déterminée par l'analyse de l'alun; elle contient 46,7 pour cent d'oxigène.

On obtient de l'*hydrate d'alumine* sous la forme d'un dépôt gélatineux, en précipitant du muriate d'alumine avec de l'ammoniaque. Lorsque immédiatement après la précipitation on fait digérer un excès de cet hydrate dans une dissolution de potasse, sans employer une température élevée, qu'on filtre la dissolution produite par ce moyen et qu'on l'expose dans un flacon fermé hermétiquement, il se sépare après quelque temps des cristaux contre les parois du vaisseau. On obtient aussi les mêmes cristaux en laissant la dissolution attirer lentement l'acide carbonique de l'air. Blancs et transparens sur les bords, ces cristaux (2 Al 3 O + 3 . 2 H O) contiennent 34,61 pour cent d'eau qu'ils ne perdent pas

encore à 100°. Cette combinaison qui se trouve dans la nature est appelée *gibsite* par les minéralogistes. Elle est insoluble dans les acides sulfurique et muriatique à la température ordinaire; les acides échauffés ne la dissolvent qu'avec lenteur.

La séparation de cet hydrate d'alumine n'est pas due à un abaissement de température, mais très vraisemblablement, à ce que des cristaux se forment sur les parois des vaisseaux par attraction des surfaces, et que ces cristaux une fois déposés enlèvent encore plus d'hydrate d'alumine à la dissolution. En effet, d'après ce que j'ai dit précédemment (t. 1, p. 375), il est permis d'admettre, qu'une dissolution peut être plus concentrée au milieu qu'à l'endroit où elle est en contact avec les parois des vaisseaux ou avec des cristaux; de sorte que si l'on suspendait de l'hydrate d'alumine, par exemple, au milieu d'une liqueur, celle-ci dissoudrait continuellement de l'hydrate d'alumine gélatineux pour le déposer contre les parois des vaisseaux ou pour en grossir les cristaux. La formation de cristaux volumineux par la méthode qui consiste à arroser de petits cristaux d'une dissolution saturée de la substance à cristalliser et à les y laisser séjourner pendant quelque temps, repose également sur le même principe. La manière dont l'hydrate d'alumine se comporte avec l'acide indique déjà suffisamment que les cristaux ont été formés en vertu d'une force supérieure à l'attraction réciproque des molécules de l'hydrate d'alumine gélatineux.

Il existe un hydrate d'alumine ($2\ Al\ 3\ O + 2\ H\ O$) qui contient moins d'eau que celui que nous venons d'examiner. Il est rare; les minéralogistes l'appellent *diaspor*.

On obtient du *sulfure ou du phosphore d'aluminium*

lorsqu'on échauffe de l'aluminium dans la vapeur du soufre ou dans celle du phosphore. La combinaison s'opère avec dégagement de lumière. Le sulfure d'aluminium (Al 3 S) est une masse noire, demi métallique, que le contact de l'eau transforme rapidement en alumine et en hydrogène sulfuré. Lorsqu'on ajoute de l'hydrosulfate d'ammoniaque à la dissolution d'un sel d'alumine, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, de l'alumine se précipite, et l'ammoniaque se combine avec l'acide du sel.

Chlorure d'aluminium. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore desséché par du chlorure de calcium sur un mélange intime d'alumine et de charbon contenu dans un tube de porcelaine incandescent, l'alumine est décomposée en vertu de l'affinité du charbon pour l'oxigène et de celle du chlore pour l'aluminium : du gaz oxide de carbone se dégage, et le chlorure d'aluminium se dépose en majeure partie dans l'extrémité du tube qui dépasse le fourneau, tandis qu'une autre partie de ce chlorure passe dans le récipient adapté au tube. Le mélange intime de charbon et d'alumine employé dans cette expérience, se prépare, en prenant de l'alumine précipitée par un excès de carbonate de potasse, la gâchant avec du sucre, du charbon et de l'huile, de manière à la réduire en bouillie, et faisant chauffer celle-ci au rouge dans un creuset particulier. Le chlorure d'aluminium se détache aisément des parois du tube; il forme une masse cristalline et translucide qui se volatilise à une température à peu près voisine de celle de l'eau bouillante; ses points d'ébullition et de fusion sont très rapprochés l'un de l'autre. Il se réduit promptement en liquide à l'air; projeté dans l'eau, il s'y dissout en développant beaucoup de chaleur.

En faisant dissoudre de l'alumine dans l'acide hydrochlorique et en abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux (2 Al 6 Cl + 12. 2 H O) qui contiennent de l'eau combinée chimiquement et qui se réduisent promptement en liquide à l'air chargé d'humidité. Lorsqu'on échauffe le résidu de l'évaporation d'une dissolution d'hydrochlorate d'alumine ou bien les cristaux de ce sel, il se volatilise de l'acide hydrochlorique et de l'eau, et il reste de l'alumine. Cette décomposition prouve que l'affinité de l'alumine pour l'oxigène, et celle du chlore pour l'hydrogène l'emportent sur l'affinité réciproque entre le chlore et l'aluminium d'une part, et entre l'hydrogène et l'oxigène d'autre part. L'hydrochlorate d'alumine est un des corps rares, dans lesquels il est permis d'admettre l'existence de la combinaison d'un oxide métallique avec l'acide hydrochlorique.

On trouve dans la nature plusieurs combinaisons de *fluorure d'aluminium*. Celle de ces combinaisons qu'on connaît le mieux comme pierre précieuse, est la topaze, qui consiste en silicate d'alumine, en fluorure d'aluminium et en alumine (3. 2 Al 3 O Si 3 O + 2 Al 6 F + 2 Al 3 O).

Le silicate d'alumine et les sels doubles que ce silicate forme avec le silicate de potasse (le feldspath, le mica et le leucite), avec le silicate de soude (l'albite), avec le silicate de chaux, etc. Ces combinaisons appartenant aux principes constituans essentiels de la surface terrestre, ont joué un rôle important dans les changemens que celle-ci a subis. Comme c'est précisément sous ce rapport qu'on doit les étudier d'une manière spéciale, j'en traiterai dans une division à part. Cependant je dois déjà

dès à présent rapporter l'histoire de l'argile, qui sert dans la fabrication de l'alun, de la porcelaine, etc.

L'argile est une combinaison définie d'acide silicique et d'alumine; cependant il est difficile de déterminer le rapport dans lequel ses substances sont combinées ensemble, comme il est aisé de s'en convaincre par l'analyse et par la manière dont l'argile s'est formée. Il est très vraisemblable que l'argile est un sousbisilicate d'alumine (2 Al 3 O + 1 $^1/_2$. Si 3 O), et qu'elle contient par conséquent 57,42 pour cent d'acide silicique et 42,58 d'alumine. Cette combinaison renferme toujours du silicate de potasse et très fréquemment encore de l'acide silicique libre. Elle n'est décomposée complètement ni par les acides, pas même par l'acide sulfurique, ni par les alcalis dissous. Je m'étendrai beaucoup sur la manière dont elle se comporte avec l'acide sulfurique, en traitant de l'exploitation de l'alun. Presque toute l'argile qui existe s'est formée par la décomposition du feldspath, cependant on en trouve aussi qui résulte de la décomposition de l'albite, du labrador, du pyroxène et d'autres minéraux; mais la quantité de cette dernière espèce d'argile est si insignifiante, qu'il ne peut être ici question de la décomposition des minéraux qui l'ont produite. Le feldspath est du silicate neutre d'alumine et de potasse (K O Si 3 O + 2 Al 3 O 3 Si 9 O); il est décomposé d'une manière très lente par l'eau qui contient de l'acide carbonique; il l'est encore, mais plus rapidement à ce qu'il paraît, par les pyrites de fer (Fe + 2 S) transformés aux dépens de l'air en sulfate de protoxide de fer (Fe O S 3 O) et en acide sulfurique libre (S 3 O) *.

* C'est très souvent par suite de cette oxidation qu'il y a parfois

Dans beaucoup d'endroits on trouve de l'argile qui revêt encore la forme du feldspath. Lorsqu'on délaie la masse décomposée dans l'eau, les particules de l'argile qui y restent en suspension par ce moyen, réfléchissent la lumière solaire, à la manière des substances cristallisées en paillettes, ce qui permet de considérer l'argile comme un corps cristallisé. Un caractère général de l'argile est qu'elle devient plastique lorsqu'on la gâche avec une petite quantité d'eau. Le feldspath qui se décompose perd la moitié de l'acide silicique et au delà des trois quarts de son contenu en potasse. La potasse est emportée par un acide, et l'acide silicique se dissout dans l'eau. Quelquefois cette dissolution a même encore déposé des cristaux d'acide silicique contre ceux du feldspath, comme cela s'observe fréquemment, par exemple, dans le trachyte du Siebengebirg près de Bonn; d'autres fois, par exemple, lors de la formation des anciens terrains de la surface terrestre, l'acide silicique a été entraîné plus loin, pour produire les formations silicieuses des montagnes de transition, telles que le schiste siliceux, les grains cristallins du grès bigarré et d'autres roches.

L'argile se trouve par conséquent d'abord sur le terrain primitif, là, où le feldspath a été décomposé. Le feldspath qui a éprouvé une décomposition pareille se rencontre soit dans les formations anciennes, qui étaient autrefois à l'état de fusion ignée, soit dans les forma-

des parties décomposées au milieu d'un feldspath sans d'autre altération. Souvent le deutoxide de fer est resté dans les endroits où cette décomposition a eu lieu, comme cela se voit, par exemple, à Tœplitz et à Carlsbad.

tions montagnistiques composées de débris de formations plus anciennes. C'est ainsi que le grès de l'Heiligenberg près d'Heidelberg contient beaucoup de morceaux de feldspath sans altération ; dans les endroits où ces morceaux de feldspath ont pu se décomposer, il s'est produit de l'argile qui apparaît sous la forme de petits points blancs dans le grès. Le porphyre qui a produit les grandes formations argileuses près de Morl, non loin de Halle, est formé de cristaux de quartz et de feldspath enveloppés d'un mélange intime d'acide silicique et de feldspath; lorsque ce porphyre vient à se décomposer, le feldspath donne l'argile ordinaire, tandis que le mélange forme une argile, qui contient 87 3/4 pour cent d'acide silicique et qu'on doit regarder comme un mélange d'argile ordinaire et d'acide silicique dans un état de division tel, qu'on ne peut le séparer de l'argile par la lévigation.

L'argile étant facile à suspendre dans l'eau, il résulte nécessairement de cette propriété, que, dans les différens changemens survenus à la surface terrestre, elle a dû être transportée par l'eau d'un endroit à l'autre, et qu'elle doit se rencontrer plus ou moins abondamment dans toutes les masses montagnistiques de la sûperficie de la terre, formées par la voie humide : on la trouve dès lors dans les couches du terrain secondaire, et elle peut contenir des substances étrangères très différentes, suivant les matières qui se sont déposées de l'eau. Quand elle est pure on l'appelle argile grasse ou limon; mêlée avec de l'acide silicique, principalement avec du sable, elle est moins ductile; on la nomme alors maigre; lorsqu'elle est mélangée de carbonate de chaux, ce qu'on reconnaît de suite à l'effervescence qu'elle fait avec les

acides, elle porte le nom de marne. Elle forme toujours un partie constituante du sol fertile, de sorte que je dois y revenir non seulement à propos des changemens de la surface terrestre, mais encore en traitant de la chimie végétale.

Sulfate d'alumine. Cette combinaison s'obtient en dissolvant l'alumine dans l'acide sulfurique. Insoluble dans l'alcool; soluble dans 2 parties d'eau, elle se cristallise en paillettes de la dissolution chaude. Ces paillettes contiennent 6 proportions d'eau de cristallisation (2 Al 3 O 3 S 9 O + 18. 2 H O), qu'elles perdent par la caléfaction. Le sel qui a éprouvé l'action de la chaleur ne se dissout qu'après un certain laps de temps dans l'eau; échauffé au rouge, il se décompose complètement: le résidu est de l'alumine pure.

On obtient du *soustrisulfate d'alumine* (2 Al 3 O S 3 O + 3. 2 H O), en précipitant du sulfate d'alumine avec de l'ammoniaque. Ce sel, appelé *aluminite* par les minéralogistes, se trouve dans la nature, par exemple, à Halle.

Alun. Le sulfate d'alumine forme des sels doubles avec les sulfates de potasse, de soude et d'ammoniaque. On a donné le nom d'alun à ces combinaisons. Pour se procurer le sel double d'ammoniaque ou de soude, il faut ajouter du sulfate d'ammoniaque ou de soude à du sulfate d'alumine pur. Le sel double ammoniacal (2 N 6 H S 3 O + 2 Al 3 O 3 S 9 O + 25. 2 H O) s'obtient facilement sous la forme d'octaèdres volumineux, transparens et inaltérables à l'air, en abandonnant une dissolution chaude au refroidissement. Il se forme un mélange de cet alun avec celui de potasse, lorsqu'on traite la dissolution des minerais d'alun par du carbonate d'am-

moniaque. On obtient le sel double de soude (Na O S 3 O + 2 Al 3 O 3 S 9 O + 26. 2 H O), qui est très soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool, en versant sa dissolution, au moyen d'un long entonnoir, sur le fond d'un vase où il y a de l'alcool, de manière que celui-ci forme une couche à la surface du liquide : à mesure que l'alcool attire insensiblement l'eau de la dissolution, l'alun de soude se sépare sous la forme de beaux octaèdres, qui s'effleurissent à l'air.

L'alun de potasse (K O S 3 O + 2 Al 3 O 3 S 9 O + 24. 2 H O) se rencontre dans le commerce ; c'est surtout en teinture qu'on en consomme de grandes quantités. Soluble dans 18,4 parties d'eau froide et dans 0,75 partie d'eau chaude, il se prend en octaèdres volumineux et transparens avec les faces du cube, lorsqu'on abandonne sa dissolution chaude et concentrée au refroidissement. Il a une saveur douceâtre et astringente. Soumis à l'action de la chaleur, il perd son eau de cristallisation, se tuméfie et se réduit en une masse très poreuse ; si la température s'élève jusqu'au rouge, il se décompose : de l'acide sulfureux et de l'oxigène se dégagent, et du sulfate de potasse et de l'alumine restent. Il contient 10,82 pour cent d'alumine. En faisant chauffer ensemble 3 parties d'alun privé d'eau et 1 partie de noir de fumée, on obtient un mélange de sulfure de potassium, de charbon et d'alumine, qui, en raison de la grande division du sulfure de potassium, prend spontanément feu dans l'air humide (t. 1, p. 228).

Lorsque après avoir précipité une dissolution d'alun au moyen du carbonate de potasse, on continue l'addition de ce réactif, il arrive un moment où le précipité s'évanouit tout entier, parce qu'il se forme un soussul-

fate d'alumine soluble dans l'eau. Quand de l'alun se cristallise d'une pareille dissolution, les faces du cube s'achèvent de préférence et quelquefois celles de l'octaèdre disparaissent complètement.

On peut préparer de l'alun en décomposant de l'argile avec de l'acide sulfurique; cette décomposition s'opère de la manière la plus complète, en faisant chauffer de l'argile pure, la réduisant en poudre sous des meules et la mêlant avec 0,45 d'acide sulfurique de 1,45 de densité. On échauffe le mélange dans un fourneau à réverbère jusqu'à ce que la masse devienne très épaisse; on la laisse reposer au moins pendant un mois, et on la traite par l'eau de la manière que je rapporterai incessamment à propos du minerai d'alun. Il ne faut plus qu'ajouter du sulfate de potasse ou d'ammoniaque à la dissolution pour obtenir des cristaux d'alun.

Cette méthode n'a pas été trouvée avantageuse; mais elle prouve que l'argile est très facile à décomposer par l'acide sulfurique, puisque cet acide la décompose presque complètement. Lorsqu'on évapore la dissolution sans y ajouter de la potasse ou de l'ammoniaque, on obtient une liqueur concentrée, qui ne laisse déposer des cristaux de sulfate d'alumine neutre qu'après avoir fourni de l'alun de potasse, ce qui démontre l'existence de cet alcali dans l'argile.

Presque tout l'alun qui se rencontre dans le commerce, en Prusse et dans beaucoup d'autres pays, est extrait du minerai d'alun. Ce minerai est un mélange intime d'argile maigre, de houille ligneuse et de bisulfure de fer (Fe 2 S). Le dépôt de ce minerai d'alun se fit à l'époque de la formation de la surface terrestre, après que la craie se fut précipitée; il appartient à la première di-

vision des terrains tertiaires, qui se compose en effet de sable ou de grès, de houille ligneuse, d'argile plastique et de minerai d'alun. Suivant les diverses circonstances qui ont eu lieu lors de la déposition de ces substances, les couches produites présentent des caractères différens. Tantôt ces dépositions se sont opérées dans de grands et vastes lacs, par exemple, dans celui qui couvrait autrefois la grande plaine où sont situées Leipzig, Lutzen, Halle, etc., ainsi que dans celui qui existait jadis sur la plaine comprise entre Freienwalde, Gleissen, Muskau, etc.; tantôt ces dépositions se sont faites dans des lacs plus petits et quelquefois très petits, par exemple, dans la vallée d'Eger, au milieu de Westerwald. Dans ce dernier cas on peut apercevoir aisément le contour des lacs, puisque les fonds qu'ils occupaient sont encore circonscrits par les mêmes montagnes dont on retrouve les débris dans les strates qui font l'objet de notre attention.

Dans quelques uns de ces strates, principalement dans les grands, on ne trouve qu'une couche de houille ligneuse sur le sable ou le grès, qui forme le premier membre de cette division; dans d'autres strates, par exemple, dans ceux du voisinage de Bonn, on rencontre de la houille ligneuse recouverte d'argile ou de minerai d'alun, et dans d'autres strates encore il y a une couche de houille ligneuse interrompue par des insertions d'argile. Il y a des endroits où ces insertions argileuses consistent en minerai d'alun; c'est ce qu'on observe à Freienwalde et à Gleissen, par exemple. Des rapports plus compliqués et plus intéressans se rencontrent dans les petits strates, sur la formation desquels les montagnes adjacentes ont exercé une influence particulière par

leurs principes constituans, comme aussi par la direction que leur forme a fait prendre aux eaux qui affluaient vers les lacs; près d'Altsattel, non loin de Carlsbad, la même série se répète trois fois.

Surface du sol. Terreau.
Argile bleue.
Glaise et mine de fer argileuse.
Minerai d'alun et charbon.
Argile.
Glaise et mine de fer argileuse.
Minerai d'alun et charbon.
Argile et pyrite de fer.
Glaise et mine de fer argileuse.
Minerai d'alun.
Charbon.
Minerai d'alun.
Charbon.
Argile blanche, riche en quartz.
Grès à grain grossier.

Ces couches, qui accompagnent la houille ligneuse, se trouvent dans des vallées entourées de toutes parts de grandes montagnes de granit; on appelle granit un mélange de quartz, de feldspath et de mica. La destruction partielle de ces montagnes par l'eau a donné lieu à la formation des couches dont il s'agit. Le grès à grain grossier est souvent remplacé par du sable; il consiste quelquefois en quartz et en feldspath réunis par de la silice. L'argile résulte de la décomposition du feldspath. Le sable et les paillettes de mica, qui sont mêlés avec l'argile et le minerai d'alun, proviennent du quartz, du mica et du granit. Les charbons sont des restes de végétaux. Dans beaucoup d'endroits les couches de houille ligneuse consistent en troncs d'arbres amoncelés. La

mine de fer argileuse et la pyrite ainsi que le sulfure de fer du minerai d'alun proviennent de la pyrite des montagnes d'alentour. Dans différentes places le granit des montagnes qui circonscrivent les vallées contient de la pyrite martiale qui y est disséminée et qui, lorsqu'on la met à découvert en cassant la roche, s'oxide déjà au bout de quelques jours et donne du vitriol de fer. Quand la pyrite de fer existe en masses cristallines, l'oxidation se fait beaucoup plus lentement, mais d'une manière non moins complète : c'est ce que prouve la mine de fer brune (hydrate de deutoxide de fer naturel), qui résulte de la décomposition de la pyrite martiale, dont elle a conservé la forme.

Une dissolution de vitriol de fer est décomposée par les substances végétales et animales : celles-ci se combinent avec l'oxigène du sel, tandis qu'il se dépose de la pyrite martiale (Fe 2 S); c'est ainsi qu'on peut expliquer, par exemple, la transformation en pyrite martiale d'une souris qui était tombée dans une dissolution pareille.

On trouve fréquemment dans la houille ligneuse des troncs d'arbres tout entiers convertis tantôt en pyrite martiale et en pyrite magnétique, tantôt en carbonate de protoxide de fer, et dans un cas pareil la décomposition doit être considérée comme complète. Car si le vitriol de fer n'est exposé qu'à l'action du carbone, il se forme du carbonate de protoxide de fer Fe O C 2 O (principe constituant essentiel de la mine de fer argileuse), de la pyrite martiale Fe 2 S et de l'acide carbonique libre C 2 O (2. Fe O S 3 O + 2 $\frac{1}{2}$ C = Fe O C 2 O + Fe 2 S + 2 $\frac{1}{2}$. C 2 O); si de l'hydrogène concourt aussi à cette décomposition, il se produit de la pyrite magnétique Fe S et de l'eau. Cette pyrite magnétique a

une facilité particulière pour se combiner avec l'oxigène de l'air, puisqu'en vertu de l'interposition des particules de pyrite martiale, elle est dans un état de très grande division. On conçoit facilement d'après cela les phénomènes qui s'opéreraient, si une eau chargée de vitriol de fer, comme l'est quelquefois, par exemple, celle de nos mines, venait à s'écouler dans un lac où la houille ligneuse s'est formée.

Le charbon qui se trouve dans le minerai d'alun, contient un excès insignifiant d'hydrogène, attendu qu'à la distillation, il ne donne point ou seulement très peu d'huile et de résine pyrogénées. Traité à l'ébullition avec des acides dilués, le minerai d'alun ne développe point d'hydrogène sulfuré. Donc il ne contient point de pyrite magnétique, mais bien de la pyrite martiale; comme cependant il est impossible d'y découvrir ce corps à l'aide de moyens mécaniques, par exemple, la lévigation, la pyrite martiale y est dans un très grand état de division, pareil à celui dans lequel on l'obtient en précipitant une dissolution de vitriol de fer avec du bisulfure de potassium. Il est impossible d'en extraire du soufre élémentaire par le sulfure de carbone, et il n'existe aucun moyen d'en séparer ou d'y découvrir une combinaison de soufre et de carbone dont on y admettait autrefois l'existence par hypothèse.

Récemment extrait de la terre, on ne peut le dépouiller d'aucune trace de vitriol de fer ou de sulfate d'alumine au moyen de l'eau bouillante; après un petit nombre d'heures, on remarque déjà une formation de vitriol de fer. Un mélange d'alumine et de sulfure de fer, obtenu en dissolvant ensemble de l'alun et du vitriol de fer et en ajoutant la liqueur à une dissolution de bisulfure

de potassium, donne de la même manière du vitriol de fer, aussitôt qu'il arrive en contact avec l'air.

Le sulfure de fer très divisé du minerai d'alun qu'on expose à l'air, se combine par conséquent à la manière d'un pyrophore * avec l'oxigène, pour produire du vitriol de fer et de l'acide sulfurique libre. Celui-ci décompose l'argile très divisée et se combine avec l'alumine et la petite quantité de potasse qui y sont contenues. Le vitriol de fer se transforme partiellement en sulfate de deutoxide de fer, lequel agit peut-être aussi sur l'argile en produisant du deutoxide de fer insoluble et en abandonnant de l'acide sulfurique qui décompose une partie d'argile. Je peux maintenant rapporter l'ensemble de la fabrication de l'alun à Freienwalde.

Le minerai d'alun extrait de la mine est jeté en tas d'environ 200 pieds de long, 40 pieds de large et 6 à 7 pieds de haut; on forme ces tas sur un plancher d'ar-

* Amoncelé en grande quantité, ce minerai prend quelquefois feu spontanément; le même phénomène a eu quelquefois lieu dans la nature, lorsqu'une partie de la couche a été mise à découvert par hasard ou par quelque travail. Dans les environs de Carlsbad et de Tœplitz on rencontre quelquefois des masses d'argile cuite (des terres embrasées jadis, *Erdbraende,* embrasemens souterrains) d'une puissance (épaisseur) qui atteint 100 pieds. On a éprouvé de la difficulté pour expliquer la manière dont une pareille masse a pu être calcinée d'outre en outre; mais en considérant la répétition des couches, que j'ai décrite (p. 160, t. 3), on conçoit très bien que plusieurs couches superposées de houille ligneuse et de minerai d'alun se sont consumées et que chacune n'a échauffé que l'argile la plus rapprochée d'elle. C'est pourquoi on trouve souvent qu'une argile cuite assez fortement pour ne plus s'attacher à la langue alterne avec une couche de la même matière calcinée à un taux inférieur et happant à la langue.

gile, qui ne laisse pas passer l'eau et qui est recouvert d'un toit soutenu des deux côtés les plus larges par des piliers d'une hauteur de 10 pieds; le toit couvert de bardeaux a 40 pieds de haut au milieu. L'air qui afflue librement de tous les côtés et qui s'échappe sans difficulté par le toit en bardeaux, cède de l'oxigène au minerai d'alun. Il se passe au moins une année avant que la décomposition n'ait atteint le point le plus avantageux, qu'on détermine en épuisant une petite quantité du minerai par l'eau et en examinant la dissolution. Pendant que l'oxigène est absorbé, le minerai s'échauffe et sa température s'élève quelquefois jusqu'à l'ignition. On diminue la température en remuant le tas avec la pelle, ou bien en le recouvrant de minerai récent. Lorsque l'oxidation s'opère trop lentement, on peut l'activer par des canaux pratiqués au-dessous du tas.

La manière dont se fait l'oxidation dépend en partie de la nature du minerai, en partie de circonstances accessoires; par exemple, si le minerai exploité dans la saison humide est entassé de manière que les différens morceaux s'accollent fortement les uns aux autres, l'oxidation ne fera que de lents progrès, puisque l'oxigène ne pourra pénétrer dans la masse. Parmi ces circonstances, on peut facilement deviner et éviter ou amener celles qui sont nuisibles ou avantageuses pour l'opération, en ayant seulement égard à ce que la marche du grillage dépend du degré de ténuité du minerai. Quand le grillage est achevé, les tas se sont affaissés d'environ le quart de leur hauteur : on transporte alors le minerai, avec des charrettes, dans les caisses de lessivage. Celles-ci sont disposées en cinq rangées les unes à côté des autres; la première rangée s'élève de la hauteur d'une

caisse au-dessus de la seconde, qui excède la troisième de la même quantité. Les caisses ont 20 2/3 pieds de long, 15 1/2 pieds de large et 4 pieds de haut; placées sur un plancher d'argile bien battue, il convient de les doubler à l'intérieur de plomb dont les joints ne puissent livrer passage à l'eau, parce que la dissolution attaque le bois trop fortement. Les caisses ont un double fond; le fond inférieur est couvert de paille et l'autre fond est formé de planches placées sur la paille et les unes à côté des autres. On charge chaque caisse de minerai jusqu'aux trois quarts de sa capacité, et on la remplit ensuite entièrement avec de l'eau; le lessivage se fait exactement d'après la théorie qui a été décrite (t. 1, p. 380). Lorsqu'on retire une bonde qui est adaptée à la partie inférieure de la première caisse, là où se trouve la paille, la dissolution s'écoule par une rigole dans la seconde caisse, d'où on la conduit de la même manière dans une troisième caisse, quand elle s'est chargée des matières solubles contenues dans la seconde, et on continue de la diriger de caisse en caisse sur du minerai grillé neuf, mais non rougi préalablement, jusqu'à ce qu'elle ait atteint une pesanteur spécifique de 1,16. On verse trois fois de l'eau fraîche sur le même minerai, et on conduit les eaux de lavage sur d'autre minerai qui ne s'était pas embrasé, tant que leur pesanteur spécifique n'est pas encore de 1,16. Le minerai lessivé est de nouveau jeté en tas, qu'on grille et qu'on lessive plus tard une seconde fois.

On fait passer la dissolution par des rigoles de plomb dans de grands réservoirs doublés intérieurement du même métal, et de ceux-ci dans les poêles, qui ont 15 pieds de long, sur 9 de large et 2 de haut. On les

échauffe au moyen d'un feu qui circule autour d'elles (t. 3, p. 76), après les avoir remplies de dissolution jusqu'à une hauteur de 20 pouces. A côté de cette poêle, il y en a une autre échauffée par le calorique qui ne peut pas être utilisé sous la première et destinée à fournir de la nouvelle dissolution à la poêle principale, à mesure que le liquide s'évapore dans celle-ci par l'ébullition. Le liquide doit constamment bouillir dans la poêle principale, jusqu'à ce que sa pesanteur spécifique soit de 1,38. Il atteint cette pesanteur spécifique dans un intervalle de 4 à 7 jours. On traite alors la dissolution chaude par des combinaisons de potassium contenant, soit du sulfate de potasse, soit du chlorure de potassium. A la première classe de combinaisons potassiques appartiennent les résidus de la préparation de l'acide nitrique (t. 2, p. 36), et de l'acide sulfurique (t. 2, p. 67), et la seconde classe comprend le résidu du traitement des eaux-mères des sources salées (t. 3, p. 57) et le flux des savonniers (Seifensiederfluss), qu'on obtient comme produit secondaire en décomposant un savon de potasse par du chlorure de sodium : il se forme par ce moyen un savon de soude et une dissolution de chlorure de potassium dans l'eau, qu'on évapore jusqu'à siccité. L'emploi du chlorure de potassium est d'autant plus à recommander que ce corps transforme les sulfates de protoxide et de deutoxide de fer contenus dans la dissolution, d'une part en protochlorure et en deutochlorure de fer, qui sont très solubles dans l'eau, et d'autre part en sulfate de potasse.

En retirant une broche située à la partie inférieure de la caisse, on fait écouler la dissolution chaude par une rigole de plomb dans la caisse de sédiment; les boues

s'y déposent. La dissolution claire dont la température est encore de 40° et qui, pour cette raison, n'a déposé que peu d'alun, est conduite dans la caisse à farine d'alun : en remuant sans interruption la liqueur, l'alun s'y prend en petits cristaux semblables à de la farine; on jette cette poudre sur des planches un peu inclinées et le liquide qui en dégoutte est ramené dans la caisse à farine. On jette l'eau-mère dès qu'il n'y a plus d'avantage à l'évaporer pour en retirer de l'alun ou tout autre produit secondaire tel que le vitriol de fer. La farine d'alun est alors lavée à courte eau sur un plan incliné. On la dissout ensuite dans de l'eau bouillante et on laisse refroidir lentement et cristalliser la dissolution dans de grands tonneaux. La cristallisation est achevée quand il ne se dépose plus de cristaux sur un bâton enfoncé dans la liqueur. On décante alors l'eau-mère et on abat les cercles en fer des tonneaux, ainsi que les douves, ce qui donne de grandes masses d'alun de la forme des tonneaux. L'alun est ensuite brisé en morceaux, lavé, séché et emballé pour le commerce. L'alun qui se dépose au fond des tonneaux est mêlé d'impuretés; c'est pourquoi on le redissout avec la farine d'alun et on traite le mélange comme il vient d'être dit pour la dissolution de la farine d'alun seule. La dissolution obtenue en épuisant par l'eau les boues façonnées en briques et calcinées dans un four, l'eau de lavage et l'eau-mère des cristaux qui contient encore des sels de potasse, sont reportées dans la poêle d'évaporation.

La préparation de l'alun au moyen du schiste alumineux ressemble beaucoup à celle dont je viens de donner la description. Composé d'une manière semblable au minerai d'alun, le schiste alumineux se rencontre en

couches dans les montagnes de transition ; comme il est beaucoup plus dense et plus solide que le minerai d'alun, il doit être grillé : à cet effet, on le verse sur un lit de bois auquel on met le feu.

On trouve dans quelques endroits, par exemple en Silésie, une espèce de houille qui contient de l'argile et de la pyrite martiale et dont la combustion produit une cendre, d'où on peut extraire de l'alun; plusieurs espèces de houille ligneuse sont dans le même cas.

On obtient de l'alun en faisant chauffer la pierre d'alun jusqu'à ce qu'il commence à se développer de l'acide sulfureux et en traitant le résidu de cette calcination par l'eau. La pierre d'alun est une combinaison de soussulfate d'alumine (2 Al 3 O + S 3 O) et de sulfate de potasse. La caléfaction élimine les deux tiers de l'alumine, de sorte qu'il se forme du sulfate d'alumine neutre. La pierre d'alun se trouve à Tolfa, dans les États de l'Église; il paraît qu'elle se produit encore continuellement par l'action de l'acide sulfureux et de l'air sur le trachyte de la Solfatare près de Naples. Le trachyte est une roche presque entièrement composée de feldspath. Dans le lieu que je viens de citer il s'effleurit également de l'alun à la surface du trachyte.

Le sulfate du deutoxide de fer forme avec le sulfate de potasse un sel double dont la composition est analogue à celle de l'alun. Ces deux sels doubles étant des substances isomorphes, se cristallisent ensemble. Cependant le composé de deutoxide de fer est beaucoup plus soluble que l'alun; de sorte qu'on peut obtenir de l'alun pur en dissolvant l'alun impur dans de l'eau chaude et en faisant cristalliser la dissolution.

L'oxalate d'alumine et de potasse s'obtient sous la

forme de beaux cristaux, en faisant bouillir une dissolution de bioxalate de potasse avec un excès d'alumine, et en laissant refroidir la liqueur. Le deutoxide de fer et l'oxide de chrome fournissent des sels semblables, dans lesquels l'oxigène de l'une des bases est à celui de l'autre comme 1 : 1.

On se procure *l'acétate d'alumine* en précipitant le sulfate d'alumine au moyen de l'acétate d'oxide de plomb. Si cette combinaison contient du sulfate de potasse, elle se trouble par la caléfaction, puisqu'il se forme alors du sulfate acide de potasse et de l'acétate de potasse, et que par conséquent une portion d'alumine perd de l'acide acétique. En teinture, on prépare du sousacétate d'alumine en mêlant de l'alun avec une quantité de carbonate de chaux suffisante pour qu'il commence à se séparer de l'alumine et en précipitant la dissolution avec de l'acétate d'oxide de plomb. Pendant la réaction du carbonate de chaux sur l'alun, il se produit du sulfate de chaux et il se dégage de l'acide carbonique. Lorsqu'on ajoute la dissolution aqueuse du sousacétate d'alumine à celle de différentes matières colorantes, il se forme un précipité insoluble dans l'eau ; c'est ainsi qu'il se précipite une combinaison jaune insoluble au moyen d'un extrait de l'écorce de quercitron. Si on laisse une étoffe s'imbiber de la dissolution saline, qu'on la fasse sécher et qu'on la trempe ensuite dans l'extrait, ce précipité s'opérera dans les pores de l'étoffe et celle-ci se teindra en jaune. Cette dissolution, ainsi que plusieurs autres qui servent à produire des précipités colorés dans des étoffes, sont désignées en teinture sous le nom de mordans : j'y reviendrai à propos des matières colorantes.

Le *tartrate d'alumine* sert de mordant, comme l'acé-

tate de la même base. On en prépare une dissolution, dans la teinture, en faisant dissoudre dans l'eau une partie de tartre et quatre parties d'alun. L'acide sulfurique à l'alumine se combine avec la potasse du tartre, dont l'acide tartrique se porte sur l'alumine. Le tartrate d'alumine n'est précipité ni par les alcalis caustiques ni par les carbonates alcalins. Ce sel se trouve tout formé dans le *lycopodium complanatum.*

X. GLUCIUM (BERYLLIUM, GLYCIUM).

Le glucium ainsi que le chlorure de glucium, d'où on l'extrait, s'obtiennent de la même manière que l'aluminium et le chlorure d'aluminium. Réduit par ce procédé, le glucium se présente en une poudre très divisée et d'un gris foncé, qui est très difficile à fondre et qui, à la température ordinaire, ne s'altère ni dans l'air, ni dans l'eau. Échauffé au rouge, il s'enflamme et se convertit en glucine. Les acides dilués et une lessive de potasse le dissolvent avec dégagement d'hydrogène.

La glucine s'extrait d'une combinaison d'acide silicique, d'alumine et de glucine, appelée béryl. Ce minéral se rencontre assez fréquemment pour qu'on puisse se procurer la glucine en grande quantité ; on le trouve plus rarement en beaux cristaux. Lorsque ceux-ci ont une couleur verte, on le nomme *émeraude;* lorsqu'ils sont incolores, on l'appelle *aigue-marine.* Le béryl contient 13 2/3 pour cent de glucine. Pour en extraire cette terre à l'état de pureté, on le pulvérise exactement et on le lave par suspension afin d'en retirer les parties les plus fines, que l'on fait fondre ensuite avec 3 parties de carbonate de potasse. L'acide silicique se combine alors

avec la potasse, tandis que l'acide carbonique se dégage. La masse calcinée est arrosée d'eau, puis traitée par de l'acide muriatique qu'on y ajoute par petites portions, jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. Cet acide se combine avec la potasse, l'alumine et la glucine. On évapore la dissolution dans le bain-marie jusqu'à siccité et on dissout le résidu dans de l'eau aiguisée de quelques gouttes d'acide muriatique : l'acide silicique reste indissous. On ajoute de l'ammoniaque à la liqueur pour en précipiter l'alumine et la glucine. On lave bien le précipité, et, sans le sécher, on le fait macérer avec une grande quantité de carbonate d'ammoniaque dissous, qui s'empare de la glucine sans attaquer l'alumine. On filtre la liqueur, et on chasse le carbonate d'ammoniaque par l'ébullition. Le carbonate de glucine précipité par ce moyen est calciné au rouge pour en dégager l'acide carbonique. La glucine qui reste est une poudre blanche, légère, sans saveur ni odeur, infusible, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, mais soluble dans la potasse et dans la soude. Sa pesanteur spécifique est approchant 3. Sa composition a été déterminée d'après celle de son sulfate; on a trouvé ainsi qu'elle contient 31,17 pour cent d'oxigène.

On obtient *le sulfure ou le phosphure de glucium* en faisant chauffer le métal dans la vapeur du soufre ou dans celle du phosphore.

La glucine surpasse l'alumine en affinité pour les acides. Ses sels donnent une saveur douce; c'est cette propriété qui lui a valu le nom de glucine (γλυκύς, doux).

L'hydrate de glucine s'obtient en précipitant le chlorure de glucium par l'ammoniaque.

On obtient du *bisulfate de glucine* en dissolvant de la

glucine dans un excès d'acide sulfurique, évaporant la dissolution jusqu'à ce qu'il se dégage de l'acide sulfurique, et y ajoutant alors de l'alcool qui dissout l'excès d'acide. Une dissolution concentrée de la combinaison qui reste fournit le sel en cristaux.

La nature nous offre trois combinaisons de la glucine, savoir le béryl (2 Be 3 O 4 Si 12 O + 2. 2 Al 3 O 2 Si 6 O), l'euklase (2 Be 3 O 2 Si 6 O + 2. 2 Al 3 O Si 3 O) et le chrysobérill (12 Ab 18 O 2 Be 3 O); le béril et le chrysobérill sont des pierres précieuses bien connues.

XI. YTTRIUM.

L'yttrium s'obtient par le même procédé qu'on emploie pour extraire l'aluminium et le glucium. Après le lavage, il se présente en écailles douées de l'éclat métallique et de la couleur du fer. A la température ordinaire, il ne s'oxide ni dans l'air ni dans l'eau. Enflammé dans l'air ou dans l'oxigène, il brûle et donne de l'yttria; différens acides et une lessive de potasse le dissolvent avec dégagement d'hydrogène.

L'yttria est fort rare, car elle ne se trouve que dans quelques minéraux très rares, tels que la gadolinite, l'yttrotantalite, l'orthite, etc. On l'extrait ordinairement de la gadolinite, qui est composée d'acide silicique, de protoxide de cérium, de protoxide de fer et d'yttria. On pulvérise le minéral et on le fait digérer dans l'acide nitromuriatique; cet acide dissout le protoxide de cérium, le deutoxide de fer formé par l'oxidation du protoxide de fer, et l'yttria. On dispose dans la liqueur filtrée un excès de sulfate de potasse cristallisé, avec lequel le sulfate de protoxide de cérium forme un sel double qui

se sépare de la dissolution du sulfate de potasse parce qu'il y est insoluble. On neutralise alors la dissolution avec de l'ammoniaque, on en précipite le deutoxide de fer au moyen du succinate d'ammoniaque, et, après avoir séparé la liqueur du précipité par la filtration, on y ajoute un excès d'ammoniaque pour en isoler l'yttria à l'état de soussulfate insoluble. On fait macérer ce sel encore humide avec une dissolution diluée de carbonate d'ammoniaque : l'yttria qui se dissout est reprécipitée par l'ébullition à l'état de carbonate que l'on dépouille de son acide carbonique en le calcinant au rouge.

L'yttria est blanche, insoluble dans l'eau, insipide, infusible. Elle est plus pesante que la baryte, puisqu'elle a une densité de 4,842. Insoluble dans les dissolutions des alcalis, mais soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Elle contient 19,9 pour cent d'oxigène; ce contenu a été déterminé par l'analyse du sulfate d'yttria.

Le sulfure, le phosphore et le chlorure d'yttrium s'obtiennent de la même matière que les combinaisons correspondantes de l'aluminium.

Les sels de l'yttria ont une saveur douce; quelques uns sont colorés en rose pâle, peut-être à cause de la présence d'un peu de manganèse.

L'hydrate d'yttria s'obtient en précipitant le chlorure d'yttrium par l'ammoniaque. Le *sulfate d'yttria* n'est soluble que dans environ 40 parties d'eau; en évaporant la dissolution, on obtient ce sel sous la forme de cristaux déterminables, qui s'effleurissent à 40°. On peut également faire cristalliser l'acétate et le succinate d'yttria.

XII. ZIRCONIUM.

En échauffant du fluorure de zirconium avec du po-

tassium d'une manière analogue à celle que j'ai indiquée (t. 1, p. 169) pour le fluorure double de silicium et de potassium, on obtient du zirconium réduit et du fluorure de potassium. Lorsqu'on jette la masse refroidie dans de l'eau, le fluorure de potassium se dissout et le zirconium reste sous la forme d'une poudre noire entièrement semblable à de la poudre de charbon. On le débarrasse d'un peu d'hydrate de zircone, avec lequel il est mêlé, en le faisant digérer dans de l'acide muriatique, à une température de + 40°. Le zirconium est lavé d'abord avec du sel ammoniac pour enlever complètement le muriate de zircone, et ensuite avec de l'alcool pour éliminer le sel ammoniac. Si on exécutait le lavage avec de l'eau, le zirconium s'y délaierait et passerait au travers du filtre.

Le zirconium obtenu de cette manière est une poudre noire, qui, sous le brunissoir, prend l'éclat du fer et se laisse comprimer en écailles semblables à du graphite. Échauffé à l'air libre, il prend feu, avant que la température ne soit rouge. Fondu avec de l'hydrate de potasse ou de soude, il s'oxide aux dépens de l'eau de ces alcalis. Les alcalis dissous et les acides concentrés n'y exercent aucune action à froid et ne l'attaquent que d'une manière insignifiante à l'ébullition; cependant l'acide hydrofluorique le dissout avec dégagement d'hydrogène.

La zircone. La nature ne nous l'offre que dans un petit nombre de combinaisons, parmi lesquelles le zircon est le mieux connu; ce minéral porte le nom d'hyacinthe lorsqu'il est d'un rouge foncé. On le range parmi les pierres gemmes et il se rencontre fréquemment dans le commerce. Il contient 65,5 parties de zircone et 34,5 parties d'acides silicique. La manière la plus facile de

l'obtenir à l'état pur consiste à faire rougir des zircons et à choisir ceux qui sont devenus incolores et ne présentent point de taches. A ces caractères on reconnaît qu'ils sont exempts de deutoxide de fer. On réduit les cristaux en poudre impalpable par la lévigation, et, après avoir mêlé une partie de cette poudre avec 4 parties de carbonate de potasse, on fait fondre le mélange, à la plus haute température du fourneau de forge (t. 1, p. 265), au moyen d'un creuset de platine placé dans un creuset de Hesse, et séparé de ce dernier par une brasque de magnésie, de manière que les creusets ne se touchent en aucun point. La masse fondue est traitée par l'acide hydrochlorique étendu : on évapore la dissolution presqu'à siccité ; puis on y ajoute de l'eau, on la débarrasse par la filtration de l'acide silicique devenu alors insoluble, et on la précipite par l'ammoniaque. L'hydrate de zircone qui se sépare sous la forme d'une masse gélatineuse est lavé, séché et rougi au feu.

La zircone pure et calcinée est une poudre blanche, infusible, d'une pesanteur spécifique de 4,3, insoluble dans l'eau et dans les acides, à l'exception de l'acide sulfurique concentré. Quand on chauffe de l'hydrate de zircone, il entre en ignition à une température un peu inférieure au rouge, et ses principes constituans se combinent d'une manière plus intime, ainsi je l'ai déjà mentionné précédemment (t. 2, p. 16); après avoir présenté ce phénomène lumineux, la zircone a perdu sa solubilité dans les acides. Récemment précipité, l'hydrate de zircone se dissout facilement dans les acides ; mais quand il a été desséché ou traité par l'eau bouillante, il ne s'y dissout plus qu'avec difficulté. L'hydrate est soluble en petite quantité dans le carbonate d'am-

moniaque; une fois séparé de ses combinaisons, il est insoluble dans le carbonate de potasse ou de soude, mais il s'y dissout à l'état naissant : en effet, il ne se précipite pas, lorsqu'on ajoute sa dissolution à celle de l'un ou l'autre de ces sels. La zircone forme souvent des sels basiques; les sels de zircone ont une saveur purement astringente. La composition de la zircone a été déterminée par l'analyse du sulfate : on a trouvé ainsi qu'elle contient 26,31 pour cent d'oxigène.

Le sulfure de zirconium s'obtient en faisant chauffer du zirconium avec du soufre dans un tube rempli d'hydrogène : c'est un corps pulvérulent et brun, qui n'est pas attaqué par les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique.

On obtient du *sulfate de zircone* en dissolvant de l'hydrate de zircone dans de l'acide sulfurique, ou bien en pulvérisant exactement la zircone calcinée, la mettant en digestion avec de l'acide sulfurique un peu étendu, et l'échauffant jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique se soit dissipé; la combinaison se dissout facilement dans l'eau bouillante. Lorsqu'on ajoute à la dissolution de l'acide sulfurique par petites quantités à la fois, le sulfate de zircone, qui est insoluble dans un acide concentré, se sépare en cristaux qui abandonnent de l'eau par la caléfaction et dont on peut élever la température presque au rouge sans les décomposer.

Lorsqu'on ajoute du sulfate de potasse à la dissolution d'un sel de zircone, il se forme du sulfate acide de potasse qui reste dissous, et un sel basique de zircone qui se précipite.

On obtient l'*hydrochlorate de zircone* cristallisé au moyen d'une dissolution concentrée de ce sel : les cris-

taux s'effleurissent à l'air, en abandonnant de l'eau et la moitié de leur contenu en acide hydrochlorique.

Le fluorure de zirconium se prépare en dissolvant l'hydrate de zircone dans l'acide hydrofluorique; la dissolution évaporée à une douce chaleur, fournit le sel en cristaux. Le fluorure de potassium forme avec le fluorure de zirconium deux combinaisons dont on obtient la première (2 Zr 6 F + 2 K 4 F) ou la seconde (2 Zr 6 F + 1 1/2 K 2 F), suivant qu'on verse goutte à goutte une dissolution de fluorure de zirconium dans celle du fluorure de potassium, ou une dissolution de fluorure de potassium dans celle du fluorure de zirconium. L'une et l'autre sont solubles dans l'eau bouillante et se prennent en cristaux par le refroidissement de la liqueur. Une chaleur rouge ne les décompose point.

XIII. THORIUM.

Le thorium et le chlorure de thorium s'obtiennent absolument par le même procédé que l'aluminium et le chlorure d'aluminium. Le thorium se présente en une poudre lourde et d'un gris foncé qui prend un éclat métallique sous le brunissoir; il ressemble beaucoup à l'aluminium par ses propriétés physiques et chimiques. Presque inattaquable aux acides sulfurique et nitrique, il se dissout promptement, à chaud, dans l'acide hydrochlorique.

La *thorine* se trouve dans deux minéraux très rares, qui sont le thorite et le pyrochlore. On l'obtient à l'état de pureté en pulvérisant bien le thorite qui contient 57 pour cent de thorine, le traitant par l'acide muriatique, évaporant la masse résultante jusqu'à siccité, épuisant

le résidu par l'eau, séparant l'étain et le plomb de la dissolution par l'hydrogène sulfuré, précipitant la liqueur filtrée au moyen de l'ammoniaque, dissolvant le précipité lavé dans l'acide sulfurique, et concentrant beaucoup la liqueur par l'évaporation : le sulfate de thorine qui se sépare par ce moyen sous la forme d'une poudre blanche, est un peu lavé à l'eau chaude, puis séché et calciné au rouge. Le résidu, qui est de la thorine pure, a une couleur blanche et une pesanteur spécifique de 9,402. La thorine est par conséquent la plus pesante des terres. En précipitant un sel de thorine par l'ammoniaque, on obtient de l'hydrate de thorine sous la forme d'un volumineux précipité. Insoluble dans les alcalis caustiques, soluble au contraire dans les carbonates alcalins, et cela davantage à la température ordinaire qu'à une température élevée, la thorine humide se dissout aisément dans les acides. Les dissolutions concentrées ont une saveur purement astringente. La terre calcinée est insoluble dans les acides, à l'exception de l'acide sulfurique.

La thorine contient 11,835 pour cent d'oxigène; sa composition a été déterminée par l'analyse de son sulfate.

Le sulfure et le phosphure de thorium se préparent en faisant chauffer le thorium respectivement dans la vapeur du soufre et dans celle du phosphore.

La thorine n'a qu'une très faible affinité pour les acides; le sulfate de thorine est beaucoup moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Il forme avec le sulfate de potasse un sel double qui est soluble dans une dissolution de sulfate de potasse.

Quand j'aurai achevé l'histoire des métaux, j'indique-

rai, dans un chapitre à part, la manière de distinguer entre eux les différens métaux et leurs combinaisons, comme aussi de les séparer les uns des autres. Je consacrerai également des chapitres particuliers à la description des combinaisons alcalines et terreuses qui sont importantes pour l'histoire de la surface terrestre et comme principes constituans de l'écorce fertile du globe. Pour le moment, il ne me reste plus qu'à traiter de la céramique et de l'art de la verrerie, qui ont entre eux une connexion tellement intime, et dans lesquels les propriétés des alcalis et des terres jouent un rôle tellement important, que leur histoire ne saurait être mieux placée qu'à la fin de cette division.

LE VERRE.

Le verre est une des matières les plus importantes pour l'usage ordinaire et pour les recherches scientifiques, soit comme verre proprement dit, soit comme couverte des poteries, c'est-à-dire, des objets en porcelaine, en faïence et en terre cuite; car cette couverte n'est autre chose qu'une couche de verre. L'application et la préparation du verre et par conséquent de la couverte des poteries reposent essentiellement sur les propriétés des combinaisons chimiques dont le verre est composé; en outre les scories ou terres et oxides métalliques vitrifiés, qu'on obtient dans l'extraction des métaux les plus importans, tels que le fer, le cuivre, etc., et de la composition desquelles dépend la théorie de cette extraction, sont ou de véritables masses de verre, ou des substances très analogues au verre par leur composition et par leurs propriétés : voilà pourquoi il faut, d'après mon plan, que

je décrive le verre sous tous les rapports aussi amplement que toute autre combinaison chimique.

Le verre * est composé de silicates doubles, notamment de silicate de potasse ou de soude combiné avec du silicate de chaux ou d'oxide de plomb. Quelquefois ces silicates sont composés dans des rapports déterminés, c'est-à-dire, absolument à l'instar des silicates qu'on trouve dans la nature; cependant ils contiennent en général un excès d'acide silicique. Ces sels doubles contiennent encore d'autres silicates, par exemple du silicate d'alumine, fréquemment aussi des silicates d'oxides métalliques, par exemple du silicate de protoxide de fer.

On choisit différens mélanges vitrifiables, suivant les différens buts et les différentes circonstances dans lesquelles on prépare le verre; c'est ainsi qu'on donne la préférence au carbonate de potasse ou au carbonate de soude, selon que la première ou la seconde de ces matières revient à meilleur compte. Dans le voisinage de Berlin, le prix de la potasse n'est que moitié aussi élevé qu'à Paris, tandis que dans cette dernière ville, le carbonate de soude est beaucoup moins cher que chez nous. Veut-on fabriquer du verre incolore, il faut employer des matières exemptes d'oxides métalliques colorans, tels que l'oxide de fer. Doit-on échauffer souvent le verre

* C'est à tort qu'on a coutume d'appeler verres, différentes substances qui ne contiennent point de silicates et qui ne ressemblent au verre que par plusieurs propriétés physiques; par exemple, les acides phosphorique et borique fondus, une combinaison d'oxide et de sulfure d'antimoine, qui, à la température ordinaire, sont durs et cassans et ont une cassure conchoïde, et qui, à une température élevée, prennent un état mou et ductile avant d'entrer en liquéfaction complète.

pour produire certaines formes, on préfère celui qui contient de la potasse et de la chaux ou de la potasse et de l'oxide de plomb. Veut-on que le verre résiste bien aux acides, il faut faire entrer le plus possible d'acide silicique dans sa composition. L'usage et la préparation du verre se déduiront le mieux de l'examen des différens silicates qui se trouvent dans cette substance.

Silicate de potasse, silicate de soude. Lorsqu'on fait fondre cinq parties de carbonate de soude ou de potasse avec une partie d'acide silicique, l'acide carbonique se dégage, l'acide silicique se combine avec la base et le silicate se dissout dans le carbonate clair et liquide. En déterminant la quantité de l'acide carbonique éliminé, on trouve que l'oxigène de la potasse ou de la soude qui s'est combinée avec l'acide silicique, est à celui de cet acide comme 1 : 2. Lorsqu'on emploie un excès d'acide silicique, tout l'acide carbonique est expulsé et le silicate ainsi que l'acide silicique se dissolvent l'un l'autre en toute proportion. Un mélange d'acide silicique et de potasse ou de soude, dans lequel l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 1 : 18, fond encore au feu de forge; si ce rapport est 1 : 30, le mélange ne fait plus que se fritter. Quand bien même on prend un excès assez considérable d'acide silicique, la masse fondue se dissout encore dans l'eau; une masse de cette espèce obtenue en faisant fondre ensemble 15 parties de sable pur, 10 parties de potasse et 1 partie de charbon, est remarquable par ses propriétés. L'addition du charbon a pour objet de faciliter la décomposition de la potasse, en se combinant avec l'acide carbonique de ce sel.

On a donné à cette masse le nom de verre d'eau (Wasserglas). On l'appelle communément verre soluble. Lors-

qu'après l'avoir bocardée on l'expose pendant quelques semaines à l'air, elle attire un peu d'eau. L'eau froide la dépouille des sels étrangers que contenait la potasse sans cependant rien dissoudre de la masse elle-même, laquelle est au contraire soluble dans 4 à 5 parties d'eau bouillante. La dissolution diluée est décomposée par l'acide carbonique de l'air; lorsqu'on l'évapore, elle prend d'abord de la consistance, et elle finit, au moyen de la dessiccation à une douce chaleur, par se prendre en une masse incolore et vitreuse, qui est inattaquable à l'acide carbonique de l'air. Des étoffes qu'on imprègne de la dissolution de cette masse perdent leur combustibilité, comme elles la perdent généralement par l'imbibition au moyen de la dissolution de sels fusibles et capables de développer des principes volatils en fondant. Parties égales de phosphate d'ammoniaque et de sel ammoniac rendent sous ce rapport de bons services, mais coûtent davantage que le verre soluble. Lorsqu'une pareille étoffe vient à prendre feu ou à subir l'action de la chaleur, les substances fusibles pénètrent dans ses fibres, et quand bien même la chaleur en dégage des gaz combustibles, la combustion se trouve tout de suite arrêtée; car d'abord les substances qui se volatilisent en même temps diminuent la combustibilité de ces gaz, et ensuite le charbon qui reste ne peut se consumer parce qu'il se trouve enveloppé de substances fondues et incombustibles qui en écartent l'oxigène atmosphérique. Ce moyen n'a pas été trouvé aussi bon pour préserver de grandes masses de bois contre le feu, attendu que la chaleur en dégage assez de gaz pour faire éclater promptement de pareils enduits.

Les combinaisons de l'acide silicique avec la potasse

ou la soude ne prennent jamais une texture cristalline ; qu'on les laisse refroidir lentement ou avec rapidité, on les obtient toujours à l'état vitreux; aussi faut-il attribuer à ces combinaisons la difficulté avec laquelle se cristallisent les silicates dans lesquels elles se rencontrent.

Silicate de chaux. En faisant chauffer de l'acide silicique et de la chaux dans un fourneau de forge, on obtient différens produits, suivant les quantités relatives de ces matières. Si l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 2 : 1 ou comme 3 : 1, la masse calcinée est fondue et cristalline; si ce rapport est comme 4 : 1, il se forme un verre bulleux ; si les quantités d'oxigène sont égales entre elles, la masse éprouve un commencement de fusion; une plus grande quantité de chaux fait qu'il ne s'opère point de fusion.

Silicate de magnésie. Lorsqu'on calcine dans le four à porcelaine un mélange d'acide silicique et de magnésie tel que l'oxigène de la base soit à celui de l'acide comme 2 : 1 ou comme 1 : 1, il se forme une combinaison qui, à la vérité, n'éprouve pas encore de ramollissement, mais qui, étant arrosée avec des acides, abandonne de l'acide silicique à l'état gélatineux. Si l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 2, la masse se ramollit dans le fourneau de forge; si ce rapport est comme 1 : 3, elle commence à fondre dans le four à porcelaine.

Silicate d'alumine. Soumis à la chaleur du four à porcelaine, un mélange d'acide silicique et d'alumine, dans lequel l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 2 : 1 ou comme 1 : 1, donne une masse faiblement cohérente; suivant que le rapport dont il s'agit est comme 1 : 2 ou comme 1 : 3, le mélange devient cohérent

dans le four à porcelaine ou dans le fourneau de forge.

Silicate de protoxide de fer. On obtient cette combinaison en mêlant de la batiture de fer avec assez de limaille de fer pour que le deutoxide de fer passe à l'état de protoxide et en faisant fondre le mélange avec de l'acide silicique. On appelle batiture de fer une combinaison de protoxide et de deutoxide de fer produite par la combustion de ce métal à l'air. En traitant de la préparation du fer et du cuivre, je décrirai trois combinaisons en beaux cristaux dans lesquelles l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 2 : 1, comme 1 : 1 et comme 1 : 2 respectivement. Ces combinaisons se fondent déjà au chalumeau, et si l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 4 : 1 ou comme 3 : 1, le mélange est encore plus fusible.

Les *silicates de protoxide de manganèse* s'obtiennent en faisant chauffer de l'acide silicique avec du peroxide de manganèse dans un creuset brasqué. Le soushexasilicate, le soustrisilicate et le soussesquisilicate de protoxide de manganèse fondent très facilement; les deux derniers se liquéfient déjà au chalumeau; toutes ces combinaisons cristallisent en refroidissant. Le silicate neutre entre plus difficilement en fusion.

Silicate d'oxide de plomb. Le soustrisilicate d'oxide de plomb (3 Pb 3 O Si 3 O) s'obtient quelquefois en beaux cristaux jaunes par un lent refroidissement. Le soussesquisilicate, le silicate neutre et le bisilicate d'oxide de plomb sont très fusibles et s'obtiennent par conséquent aisément en faisant fondre ensemble leurs principes constituans, mais ils ne cristallisent jamais. Le quadrisilicate d'oxide de plomb exige une température plus élevée pour fondre.

Ces silicates peuvent être fondus ensemble et l'on obtient ainsi une combinaison chimique déterminée, ou bien, si l'un des silicates est en excès, une dissolution de ce sel dans la masse fondue; l'acide silicique se comporte de même. Les combinaisons qui contiennent de la potasse ou de l'alumine sont tellement visqueuses que le refroidissement ne fait cristalliser ni les combinaisons elles-mêmes, ni les silicates qui peuvent y être dissous. Ce n'est qu'en faisant durer plusieurs semaines le refroidissement d'une pareille combinaison, qu'on obtient quelquefois des cristaux. Les procédés ordinaires de fusion ne fournissent le feldspath qu'à l'état vitreux, sans trace de cristallisation, quand bien même on le maintient pendant plusieurs jours à la température à laquelle il se solidifie; cependant il a été obtenu en cristaux dans les parois de fourneaux de fusion, où le refroidissement s'est fait d'une manière plus lente encore. Il est par conséquent impossible de déterminer si, en faisant fondre ensemble des masses pareilles, l'on obtient une combinaison déterminée ou une dissolution figée.

La combinaison de deux silicates fond toujours à une température plus basse que la moyenne de leurs points de fusion respectifs; de même que, par exemple, un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse entre plus tôt en fusion que l'un et l'autre sel pris isolément. Par conséquent on augmente la fusibilité d'un silicate en le mêlant avec un autre silicate plus fusible que lui-même.

De la même manière on peut, par l'addition d'une combinaison visqueuse, rendre plus ou moins visqueuses des combinaisons qui sont très fluides immédiatement

avant de se congeler et qui pour cette raison se cristallisent aisément.

Le silicate de chaux et le silicate de protoxide de fer se cristallisent en refroidissant. L'addition du silicate de potasse leur fait perdre entièrement cette propriété; le silicate d'alumine l'affaiblit considérablement. Lorsqu'on échauffe pendant long-temps du silicate de potasse ou de soude, il se dégage de la potasse ou de la soude; s'il existait d'autres bases dans la combinaison, celle-ci prend souvent une texture cristalline en refroidissant.

Ainsi que je l'ai rapporté, le silicate de potasse et de soude est soluble dans l'eau et décomposable par les acides. Les acides se comportent de la même manière avec le silicate de chaux; les silicates doubles de chaux et de potasse ou de soude sont au contraire inattaquables aux acides, surtout lorsqu'ils contiennent un excès d'acide silicique.

L'énumération des différentes espèces de verre nous montrera le mieux de quelle manière il faut avoir égard à ces propriétés des silicates dans la préparation du verre.

Verre composé d'acide silicique, de potasse et de chaux. En employant pour préparer le verre des matières pures, comme le sont à un haut degré celles dont on se sert dans différentes verreries de Bohême et de Silésie, dans la fabrique de glaces à Neustadt, etc., on obtient un verre qui est parfaitement incolore et qui se distingue en outre par un bel éclat. Dans les espèces de verre les plus remarquables, l'oxigène de l'acide silicique est à l'oxigène des bases comme 4 : 1, et l'oxigène de la chaux est à celui de la potasse comme 1 : $^2/_3$ ou comme 1 : une fraction plus grande que $^2/_3$ et susceptible de devenir égale à l'unité. On a trouvé par l'analyse du verre

à glaces, d'après lequel cette dernière indication est faite, que ce verre contient 60 parties d'acide silicique, 25 parties de potasse et 12,5 parties de chaux. Le crownglass a une composition semblable.

Verre composé de silice, de soude et de chaux. Le verre à vitre français et le verre à glaces ainsi que les beaux verres français ordinaires sont faits de ces matières pures. Pour le verre à vitre français on prend 100 parties de sable, 35 à 40 parties de craie, 30 à 35 parties de carbonate de soude et 180 parties de rognures de verre; et pour le verre à glaces on emploie 100 parties de sable, 14 $^1/_3$ parties de chaux délitée, 33 $^1/_3$ parties de carbonate de soude et 100 parties de rognures de verre. Le verre contient 2 à 4 pour cent d'alumine provenant du sable employé ou des creusets dans lesquels on opère la fusion. L'oxigène des bases est à celui de l'acide silicique, dans le verre à vitre, environ comme 1 : 4, dans le verre à glaces, comme 1 : 6; et l'oxigène de la chaux est à celui de la soude, dans le verre à vitre, comme 1 : un nombre variable entre $^3/_5$ et 1 $^2/_3$, dans le verre à glaces, comme 1 : 4 $^1/_2$. Ce verre a un reflet verdâtre ou bleuâtre, qu'on reconnaît très distinctement quand on regarde à travers des masses épaisses. Quoique les glaces fabriquées avec ce mélange colorent un peu les images qu'elles réfléchissent, on le préfère en France, tant à cause du bas prix du carbonate de soude, dont les impuretés produisent ces colorations, qu'à cause de sa grande fusibilité, qui permet d'en obtenir aisément de belles formes.

Verre composé d'acide silicique, de potasse et d'oxide de plomb. Ces substances entrent dans la composition du verre appelé verre à cristal, avec lequel on fabrique

en Angleterse les beaux vaisseaux de verre anglais, du flintglass, employé pour les instrumens d'optique, et du strass, dont on se sert pour confectionner les pierres gemmes artificielles. Pour le verre à cristal on prend, sur 120 parties de sable fin, environ 40 parties de potasse purifiée, 35 parties de litharge ou de minium et 12 parties de salpêtre. Dans ce verre, l'oxigène des bases est à celui de l'acide silicique comme 1 : un nombre qui peut varier depuis 7 jusqu'à 9, et l'oxigène de la potasse est à celui de l'oxide de plomb comme 1 : un nombre variable entre 1 et 2,5. Dans le flintglass et dans le strass, l'oxigène des bases est à celui de l'acide silicique comme 1 : 4, et l'oxigène de la potasse est à celui de l'oxide de plomb comme 2 : 3, dans le flintglass, et comme 1 : 3, dans le strass. Plus un verre contient d'oxide de plomb, plus sa pesanteur spécifique est grande; la pesanteur spécifique de ce verre dépasse 3,6, tandis que celle du verre de Bohême ne s'élève qu'à 2,4.

Verre composé d'acide silicique, d'alumine, de deutoxide et de protoxide de fer, de magnésie, de potasse et de soude. Ce verre, connu sous le nom de verre vert, est employé pour des objets à bas prix, tels que bouteilles, carreaux de vitre, etc. Il contient différentes bases, suivant la nature des matières brutes qu'on peut se procurer à bas prix dans l'endroit où on le prépare. Pour l'obtenir on mêle du sable, pris aussi pur que possible, avec du flux des savonniers, avec de la chaux qui a servi à enlever l'acide carbonique à la potasse employée dans les savonneries, avec de la cendre, etc. L'analyse d'un verre de cette espèce a fourni 45,6 parties d'acide silicique, 14,0 parties d'alumine, 6,2 parties de deutoxide de fer, 28,1 parties de chaux et 6,1 de potasse; d'où il

résulte que l'oxigène de l'acide silicique est à celui des bases comme 2 : 1, et que l'oxigène de l'alumine et du deutoxide de fer égale celui de la potasse et de la chaux. Ce verre contient par conséquent beaucoup moins d'acide silicique que les autres.

Moins riche en acide silicique qu'aucun autre verre, le verre vert contient assez de bases pour former des silicates neutres et des soussesquisilicates, même après avoir été entièrement dépouillé de sa potasse par la chaleur. Voilà pourquoi les gros morceaux de ce verre prennent facilement une texture cristalline, lorsque, après les avoir enveloppés de quartz en poudre, on les place dans un four à porcelaine en activité. Dans cet état on l'appelle verre dévitrifié ou porcelaine de Réaumur. On parvient aussi quelquefois à donner à un pareil verre un aspect cristallin, en le maintenant pendant très long-temps à la température à laquelle il commence à se solidifier; dans ce cas la force de cristallisation peut dissocier de la masse visqueuse quelques unes des combinaisons qui y sont contenues.

Une caléfaction moins prolongée suffit déjà pour faire perdre au verre de la potasse ou de la soude et pour le rendre moins fusible. Les tubes de verre qu'on a échauffés long-temps à la lampe d'émailleur ne peuvent plus être façonnés en boules, et on remarque distinctement à leur surface que la chaleur les a décomposés; le même phénomène s'opère, lorsqu'on conduit à travers un tube échauffé les vapeurs de l'acide hydrochlorique, de l'acide sulfurique et d'autres acides énergiques qui enlèvent de la potasse au verre.

Les espèces de verre qui contiennent de la potasse et de la chaux ou de la potasse et de l'oxide de plomb sont

moins sujettes à cette dévitrification. Les verriers doivent surtout diriger leur attention sur ce phénomène, puisque les vaisseaux de verre dont on échauffe souvent la surface perdent leur éclat. C'est par ce motif que le verre à vitres anglais obtenu par la rotation offre plus d'éclat que le verre à vitre français déployé par l'étendage.

Pour que la fusion du mélange vitriable se fasse le plus promptement possible, il faut employer l'acide silicique dans un grand état de ténuité; car cet acide ne doit pas seulement se combiner pendant la vitrification avec les bases et expulser l'acide carbonique des carbonates alcalins, mais il faut encore, s'il a été ajouté en excès, qu'il puisse se dissoudre complètement dans le verre formé. Lorsqu'on se sert de quartz pur, comme pour le verre de Bohême, on commence par le calciner au rouge, puis on le projette dans l'eau; par ce moyen il se réduit en petits morceaux, qu'il est ensuite facile de pulvériser sous un bocard. Un verre pour lequel on a employé du sable moins fin ou des morceaux de quartz plus grossiers, présente toujours des places blanches provenant du quartz non dissous. Les bulles qu'on remarque généralement dans le verre résultent de ce que l'acide carbonique n'a pas été chassé complètement.

Les matières premières, telles qu'on les obtient, étant ou humides ou chargés d'eau d'hydratation, doivent être desséchées et fortement échauffées avant qu'on puisse les affiner. Autrefois on les frittait dans un four particulier, avant de les porter dans le creuset d'affinage; mais cette méthode est généralement abandonnée aujourd'hui, parce qu'elle est désavantageuse.

Les creusets d'affinage se font dans la verrerie même. On prend des creusets mis hors de service, on en dé-

tache soigneusement le verre adhérent, et, après les avoir réduits en poudre fine au moyen d'un bocard ou d'une meule, on mêle la poudre avec de l'argile réfractaire purifiée par la lévigation. On fait sécher les creusets formés de cette pâte en les plaçant long-temps, d'abord dans l'air, et ensuite dans une chambre échauffée; après quoi on en élève insensiblement la température jusqu'au rouge cerise dans un four particulier. Ces creusets *h* (*fig.* 33), dont la hauteur est d'environ 2 pieds et qui ont une épaisseur de trois pouces, reposent, dans le four, sur des bancs. Dans le four que je décris ici de préférence, parce qu'il est le plus rapproché de Berlin (il est établi à une demi lieue d'Oranienbourg), chaque banc supporte trois creusets; l'intervalle entre les deux bancs est utilisé pour un creuset plus petit. La sole elle-même forme une ovale surmontée d'une voûte; entre les bancs se trouve le foyer qui est rectangulaire. Les grilles de fer *b* du foyer sont séparées par une cloison en maçonnerie F; le combustible est jeté sur la grille par les ouvertures *c*. Le long canal D permet d'arriver jusqu'au-dessous de la grille *b*, pour en nettoyer les tiges par en bas; l'entrée de ce canal se ferme au moyen d'une porte, afin qu'on puisse modérer l'affluence de l'air. Les joints de la porte et l'ouverture *c* livrent passage à une suffisante quantité d'air; mais s'il était nécessaire d'activer le tirage, on n'aurait qu'à ouvrir la porte. Une partie de la flamme sort par les ouvertures *o*, une autre partie se rend, au moyen des issues *g*, dans les ailes du four; là elle échauffe d'abord assez fortement les creusets *cc* pour qu'on y puisse encore fondre du verre; ensuite elle pénètre dans l'espace *k*, où elle calcine fortement et dépouille de leur eau les matières qui

entrent dans la composition du verre, et qui peuvent être introduites et retirées au moyen d'une ouverture *l*, munie d'une porte; après quoi elle s'échappe en partie par les issues *r*, en partie par la petite cheminée *x*; en outre une partie des gaz chauds qui suivent le même chemin, et qui s'y refroidissent considérablement, passe dans l'espace *m*, entre par une grille dans l'espace *n*, qu'on peut remplir de bois au moyen d'une porte *i*, et va se perdre dans l'air par la petite cheminée *z*, après avoir fortement desséché le bois.

Les phénomènes qui s'opèrent pendant la caléfaction du mélange, diffèrent évidemment en raison de sa composition. Chaque verrerie a ses recettes pour des espèces de verre déterminées; cependant la plupart des fabriques doivent alterner avec leurs matières brutes. Une analyse chimique demanderait trop de temps; c'est pourquoi on remplit d'abord un pot de matières nouvelles, et on modifie les proportions du mélange d'après les propriétés du verre qu'il fournit. La composition échauffée presque au rouge dans l'espace *k* est transvasée dans les creusets incandescens par l'ouverture *o*; on a coutume d'introduire en trois fois la composition qui doit remplir chaque creuset. Une grande partie de l'acide carbonique du carbonate de potasse a déjà été expulsée par la chaleur, dans l'espace *k*; il est complètement éliminé dans le pot. L'acide silicique se dissout dans les silicates, et à la surface du bain se rassemble la substance qu'on appelle fiel de verre, et qui consiste en chlorure de potassium, en sulfate de potasse, etc.; on l'enlève avec une cuiller.

Lorsqu'on a employé du sulfate de soude en place du carbonate de potasse ou de soude, la décomposition

chimique qui s'opère pendant la fonte du mélange est un peu plus compliquée; car il faut mêler les sulfates avec assez de charbon pour qu'il se produise de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. La décomposition du sulfate se fait alors en vertu de l'affinité de l'acide silicique pour la base et en vertu de celle du charbon pour l'oxigène de l'acide sulfurique, qui se transforme par ce moyen en un acide dont l'affinité pour les bases n'est que peu supérieure à celle de l'acide carbonique. Au Fichtelgebirge, où cette méthode est appliquée avec succès, on prend, sur 50 parties de quartz, 25 parties de sulfate de soude, 2 parties de charbon et 5 $^1/_2$ parties de chaux. Lorsqu'on ajoute du chlorure de sodium au mélange vitrifiable, ce sel ne peut se décomposer que par le concours de l'acide silicique et de la flamme chargée de vapeur aqueuse; alors il donne de l'acide hydrochlorique qui se dégage avec la flamme. Mais comme le chlorure de sodium se volatilise déjà à une température rouge, on en perd la majeure partie inutilement; si le mélange renferme de la potasse, il se produit du chlorure de potassium et de la soude.

Ordinairement on ajoute encore une quantité considérable de calcin ou de rognures de verre au mélange vitreux; mais le verre perdant toujours de l'alcali par une nouvelle fusion, on doit alors employer un peu plus de carbonate alcalin. Dans plusieurs fabriques, le calcin s'ajoute pendant qu'on travaille le verre; on l'introduit entre les parois du creuset et un anneau d'argile qui flotte sur le bain; quant au verre qu'on veut façonner, on le cueille dans l'intérieur de cet anneau.

Quelque pures que soient les matières premières dont on fait usage, il est très difficile d'obtenir du verre in-

colore; cependant il est possible d'effacer quelques unes des couleurs qu'il prend. Il suffit de transformer en deutoxide le fer qui, à l'état de protoxide, développe déjà une couleur verte intense, pour le rendre à peine perceptible dans le verre; souvent l'impureté du verre est aussi due à la présence du charbon. Une légère addition de peroxide de manganèse, d'acide arsenieux, ou de salpêtre opère l'oxidation du protoxide de fer ou du charbon dans le mélange vitreux.

Le bain vitreux ne dissout qu'une quantité très faible de la matière du creuset, dont les parois intérieures ne tardent pas à se recouvrir d'une couche peu fusible formée de la masse du creuset et de celle du verre. Lorsqu'un pareil creuset vient à éclater, ou lorsqu'on s'aperçoit que le verre en sort quelque part, on le casse en poussant dessus avec des leviers par en haut au moyen des ouvertures *o*. On pratique alors un trou à l'une des deux extrémités du four; à cet effet, on y a ménagé une porte voûtée dans laquelle se trouvent les ouvertures *n* et qui est représentée par une ligne sur la figure; après avoir introduit, par cette porte, un nouveau creuset incandescent, on la mure de nouveau.

Le travail du verre n'exige pas une température aussi élevée que l'affinage qui a pour objet de favoriser le dégagement des bulles gazeuses et la dissolution complète de l'acide silicique, du quartz ou du sable; aussi, lorsqu'on veut travailler le verre, laisse-t-on tomber le feu jusqu'à ce que ce corps ait acquis la consistance convenable. L'art de travailler le verre repose sur ce qu'à un certain degré de ramollissement qui dépend de la température, il se laisse étendre en lames et en fils excessivement minces sans qu'il se brise, se déchire ou se

crève; dans cet état, on peut le plier de toutes les manières, lui donner telle forme qu'on veut, le couper comme du cuir et le façonner par le soufflage. En soufflant le verre, il faut que l'ouvrier fasse surtout attention à ce que le refroidissement ait lieu suivant la manière dont les diverses parties de la forme à produire doivent se gonfler. Comme tout courant d'air refroidit la partie qu'il frappe, et qu'il s'établit d'ordinaire un pareil courant de bas en haut, l'ouvrier doit constamment tourner la masse de verre; les parties minces ou effilées se refroidissent plus promptement et perdent par conséquent plus tôt leur état mou que celles qui ont plus d'épaisseur. Voilà pourquoi lorsqu'on effile ou qu'on souffle le verre, celui-ci s'étend toujours aux dépens de la partie la plus épaisse, de celle qui reste le plus long-temps chaude. Je rapporterai la préparation des tubes de verre, des bouteilles et des carreaux de vitres : après cet examen, on pourra aisément se former une idée de la manière dont on confectionne d'autres objets.

La canne que l'ouvrier emploie est composée d'une embouchure *a* (*fig.* 34), d'une pièce intermédiaire en bois *b* et d'un tube en fer *c*, dont l'extrémité antérieure avec laquelle on cueille le verre, se termine en une boule. Par l'ouverture *o* du four, l'ouvrier plonge l'extrémité de la canne dans le creuset, où la boule échauffée se garnit d'un peu de verre. Pour façonner de petits vases, il suffit d'une seule immersion; quant aux objets plus grands, l'ouvrier doit cueillir plusieurs fois afin de rassembler au bout de la canne la quantité de verre qui y entre. Dans ce cas il rafraîchit, après chaque immersion, le verre qui s'est attaché à l'extrémité de sa canne, et lui donne en même temps la forme nécessaire pour le

soufflage, en le faisant tourner dans une pièce de tôle concave, ou dans des fosses pratiquées dans un bloc de bois (*fig.* 35). Lorsqu'il veut faire des tubes de verre creux, il souffle légèrement dans la canne de manière à produire une petite cavité à l'intérieur de la masse du verre. Quand le verre attaché à la canne après la dernière immersion a acquis la forme convenable par le mouvement de rotation que je viens de décrire, l'ouvrier le présente à la flamme qui sort par l'ouverture *o*, et lorsqu'il s'y est ramolli suffisamment, il le retire et y souffle encore un peu en tenant la canne verticalement; un aide soude alors au milieu de la partie convexe du sphéroïde une baguette de fer à laquelle il a fait adhérer un peu de verre (*fig.* 36), après quoi tous deux s'écartent l'un de l'autre à pas lents. Lorsque les tubes doivent avoir un diamètre de 1/3 pouce et au delà, il ne faut pas interrompre l'insufflation pendant qu'on effile. Dans cette opération, c'est au milieu que la boule s'alonge d'abord en un canal étroit (*fig.* 37); mais l'air ambiant ne tardant pas à la refroidir en cet endroit où elle a peu de masse, lorsqu'on continue de tirer, le verre s'effile des deux extrémités épaisses, ramollies et plus lentes à se refroidir (*fig.* 38). On met les tubes achevés par terre les uns à côté des autres, après les avoir coupés en petits morceaux; car on obtient de cette manière, par exemple, des tubes thermométriques de 100 pieds de longueur. L'uniformité du filage et par conséquent aussi l'égalité du diamètre intérieur dépendant de la manière dont l'air refroidit le verre, il faut maintenir constamment en rotation la masse qu'on veut façonner en tubes. Cependant il est impossible d'éviter entièrement que le tube de verre ne présente des inégalités dans différens endroits, puisque tout courant d'air

irrégulier qui s'établit dans l'usine opère un refroidissement inégal.

Pour former une bouteille, l'ouvrier se procure par le même moyen une boule qu'il agrandit en y soufflant et en la roulant continuellement sur une pierre (*fig.* 39 et 40); il la réchauffe ensuite, et, sans discontinuer l'insufflation et le mouvement de rotation, il la développe dans un moule d'argile ayant la même hauteur que les parois de la bouteille qu'il s'agit de façonner. En même temps, il refoule le verre au moyen de sa canne pour produire le bord supérieur déprimé et arrondi de la bouteille. Au moyen de l'extrémité antérieure *a* (*fig.* 41) d'une plaque de tôle, on enfonce le cul de la bouteille, et, avec la partie plane du même instrument, on égalise le bord inférieur, de manière que la bouteille ne vacille pas quand elle est debout; on couche alors la bouteille sur la pierre, on l'entame avec un fer en *a* (*fig.* 41) ou dans un autre endroit situé plus haut ou plus bas, suivant le plus ou moins de longueur qu'on veut donner au col, et on la détache en *a* au moyen d'un léger choc appliqué contre la canne. L'ouvrier fixe alors un tube de fer au côté opposé avec un peu de verre chaud (*fig.* 42), et après avoir présenté au feu l'extrémité qu'il vient de couper, il la borde au moyen du bout arrondi *a* de l'instrument (*fig.* 43). Si ce bord doit être renforcé d'un cordon, comme pour les bouteilles à vin, l'ouvrier plonge un crochet dans le pot pour en retirer un peu de verre, et quand celui-ci a acquis la consistance nécessaire, il le laisse descendre comme un fil sur le col de la bouteille pendant qu'il la fait tourner autour de son axe.

Pour façonner le verre à vitres l'ouvrier plonge plusieurs fois sa canne dans le pot; après la dernière fois il

souffle un peu dans la canne. Chaque fois qu'il vient de cueillir une nouvelle quantité de matière, il lui donne la forme convenable en la faisant tourner dans l'eau qui remplit des fosses creusées dans un bloc de bois (*fig.* 35); en même temps il sépare autant que possible le verre de la canne au moyen d'un morceau de tôle découpé (*fig.* 45), de manière que la canne communique par un col avec la masse de verre proprement dite (*fig.* 44). Alors il échauffe la boule de verre, et, la tenant au-dessus de sa tête, sans cesser de la tourner, il y souffle très fortement. La partie supérieure de la boule de verre descendant par son propre poids, et l'insufflation exerçant par suite son action principale sur les côtés, l'ouvrier peut par ce moyen donner à la boule le diamètre transversal convenable (*fig.* 46). Cela fait, il renverse sur-le-champ la canne de manière que le verre soit tourné vers le bas, et il l'agite fortement, afin d'alonger le sphéroïde en poire (*fig.* 47). Il rapporte maintenant le verre au feu, et, en l'agitant très fortement, il lui donne la longueur convenable. Après quoi l'aide fait adhérer un peu de verre très chaud au point le plus bas *a* (*fig.* 48), qui en devient lui-même tellement chaud, que l'ouvrier n'a qu'à le présenter à la flamme, en soufflant dans la canne ou la bouchant seulement, pour que la pression de l'air, à l'intérieur de la cloche, fasse éclater un trou en cet endroit; on élargit cette ouverture en découpant le verre ramolli avec des ciseaux (*fig.* 49). L'ouvrier échauffe encore une fois l'extrémité antérieure (*fig.* 50), et, en faisant de nouveau décrire à la canne le mouvement d'un battant de cloche, il finit par produire un cylindre, qu'il sépare de la canne en donnant sur celle-ci un léger choc par derrière. Le cylindre ainsi formé (*fig.* 51)

est mis de côté, et on en recommence un nouveau. Un autre ouvrier prend le manchon refroidi, le fait tourner autour de son axe, après l'avoir placé sur un fer chaud recourbé (*fig.* 52) et assujetti sur un tréteau, et touche la ligne échauffée *aa* (*fig.* 53) avec le doigt humecté, ce qui détermine la fracture du cylindre dans cette direction. La tête est refondue. Quant au cylindre même, l'ouvrier passe en plusieurs reprises un fer chaud et un peu recourbé sur la ligne ponctuée (*fig.* 54), et, après avoir entamé le cylindre sur un point de cette ligne avec une pierre pointue, il la touche avec un doigt humecté : le cylindre s'ouvre alors suivant cette ligne. Après avoir préparé un certain nombre de cylindres refendus, on échauffe le four à étendre; trois jours sont ordinairement consacrés à la confection des manchons. On introduit le bois par l'ouverture *n* (*fig.* 55); la flamme entre par les ouvertures $_{1}O_{1}OO$ dans l'espace d'étendage, et par l'ouverture $_{11}O$ dans l'espace de recuisson. L'air chaud peut s'échapper par le canal A, par l'ouverture *b*, par les ouvertures de travail *d* et *c* et par l'ouverture *e*, qui reste fermée lorsque la chaleur n'est pas trop grande. Quand le four a atteint la température à laquelle le verre se ramollit, on ferme l'ouverture de l'espace de recuisson $_{11}O$. Après quoi on fait avancer, par le canal A, autant de cylindres que possible vers l'espace à étendage pour qu'ils s'échauffent insensiblement. Le canal A communique par une voûte avec l'espace d'étendage. On étale une feuille de verre épaisse sur une pierre plate C, et l'on jette dans le feu un peu de gypse moulu fin, qui, entraîné par le courant d'air, vient saupoudrer la feuille de verre, et empêche ainsi le verre d'adhérer à cette première feuille qu'on nomme lagre. Pour avoir un sup-

port propre et uni, on laisse le lagre dans le four aussi long-temps que dure l'étendage. Au moyen d'une perche (*fig.* 56), l'étendeur placé devant l'ouverture *c*, retire du canal A par la voûte un cylindre, qu'il dépose d'abord entre les ouvertures $_1O\,_1O$, et ensuite sur le lagre, et il affaisse alors les deux côtés à droite et à gauche avec le même instrument (*fig.* 57); après quoi il prend un rabot de bois convenablement emmanché qu'il fait glisser plusieurs fois à la surface du verre, de manière à donner à celui-ci des faces très planes, et il pousse alors le carreau dans le fourneau à recuire, sur la plaque D, par la voûte *i* qui est très basse. Dès que le carreau s'est assez refroidi pour ne plus se gauchir, un autre ouvrier qui se trouve devant l'ouverture *d*, le saisit au moyen d'une fourche (*fig.* 58) et lui donne une position verticale; il appuie les premières tables de verre contre le mur et les suivantes contre les baguettes de fer *ss* qui se trouvent dans le four à recuisson. Quand le four est plein, on en mure toutes les ouvertures extérieures, pour qu'il se refroidisse graduellement. Cela fait, on n'a plus qu'à défourner les carreaux, qui sont maintenant achevés.

Le verre, qu'on laisse refroidir brusquement, se trouve, après le refroidissement, dans un état de tension qui se manifeste principalement par la manière dont il se comporte avec la lumière polarisée. Ce phénomène s'opère surtout lorsque l'intérieur d'une masse de verre est encore mou, tandis que l'enveloppe extérieure devient déjà solide et s'est considérablement refroidie; car alors la masse intérieure éprouve encore du retrait, quand l'enveloppe extérieure s'est déjà contractée. Un pareil verre éclate sur-le-champ dès qu'on vient à augmenter sa ten-

sion par un changement de température. La meilleure manière de produire cet état forcé consiste à laisser tomber des gouttes de verre fondu dans de l'eau ; il suffit de casser la pointe qui termine le globule et qui provient de ce que le verre a filé pendant un instant avant de se détacher de la canne, pour que tout le globule vole en poussière impalpable. Les petites boules qu'on obtient dans les verreries, en soufflant de petites masses de verre pour juger de l'état du verre dans les creusets pendant la fonte, et qu'on expose ensuite à un refroidissement rapide, sautent en éclat, lorsqu'on y laisse tomber une petite pierre. Dans ce cas, la force de ressort est tellement grande qu'on n'a qu'à l'augmenter un peu pour la rendre supérieure à la force de cohésion ; de même que la moindre incision détermine subitement la rupture d'une pièce de drap tendue à un point voisin de celui où elle se déchirerait d'elle-même. En revanche, le même verre supporte sans casser l'action d'une force très grande qui diminue sa tension ; c'est ainsi qu'on peut frapper les boules en dehors sans les briser.

C'est pour cette raison que tous les ustensiles de verre doivent passer lentement de la chaleur rouge à la température ordinaire ; on atteint ce but soit en employant des fours qu'on échauffe jusqu'au rouge et dont on mure toutes les issues, après l'introduction du verre, pour que le refroidissement se fasse d'une manière très lente, soit en poussant insensiblement les vaisseaux de verre contenus dans des gazettes, de la partie chaude du fourneau vers une autre partie plus froide.

Le verre est parfaitement élastique, ainsi que je l'ai déjà rapporté (t. I, p. 356); lorsque, par une flexion trop forte, on dépasse la limite de l'élasticité, il se brise. Plus

une baguette d'un corps parfaitement élastique est mince, plus on peut la courber sans qu'elle casse. Le verre filé est assez flexible pour qu'on puisse lui donner la forme d'un anneau. En faisant chauffer un fil de verre, on voit très distinctement qu'il se courbe vers le côté qui s'échauffe le premier et qui par conséquent se dilate plus que le côté opposé. Lorsqu'une grosse baguette ou une plaque épaisse de verre vient à éprouver une pareille dilatation sur un côté, il s'opère une rupture de la même manière que dans l'exemple précédent il s'est fait une courbure. Pour les expériences chimiques et pour d'autres expériences dans lesquelles la température varie brusquement, il faut par conséquent prendre toujours du verre très mince et très bien recuit. Il est donc très à propos d'essayer les vaisseaux de verre, avant de les employer, en les plaçant dans de l'eau bouillante.

Le verre dont on fait usage dans les expériences de chimie, ne doit être attaqué ni par l'eau, ni par les acides; il faut donc que l'eau ou l'acide muriatique qu'on a fait bouillir pendant quelque temps dans les vases de verre, ne laisse pas de résidu par l'évaporation sur une feuille de platine.

J'ai déjà rapporté précédemment (t. 1, p. 81) le principe sur lequel repose la propriété qu'ont les diamans bruts de couper le verre; on fait porter le diamant sur le verre de manière que le milieu de l'arête curviligne de deux faces se trouve dans le prolongement du manche de la monture, pour qu'en tenant le manche perpendiculairement, l'arête ait prise sur le verre. Le diamant lui-même est enchâssé dans un cadre rectangulaire (*fig.* 59), dont les faces les plus larges ont une direction parallèle à l'arête curviligne du diamant, et dans lequel

le manche peut tourner un peu. Au moyen de cette dernière disposition, on peut découper des disques de verre, en appliquant le diamant contre un cercle. Pour fendre le verre suivant une ligne droite, on appuie le diamant contre une règle.

On peut pratiquer des trous ronds dans les vases de verre, soit en ouvrant de petites bulles avec un marteau pointu, soit en perçant le verre et élargissant l'ouverture à volonté au moyen d'une lime triangulaire, aiguë et mouillée avec de l'huile de térébenthine, soit en taillant un trou avec de l'émeri et à l'aide d'un cylindre creux en cuivre, que l'on peut faire tourner rapidement autour de son axe par le moyen d'un archet à trépan.

Pour couper un tube, on l'entaille avec l'angle d'une lime ou avec le tranchant d'un couperet, et, en appliquant les ongles des deux pouces sur le côté opposé au trait (*fig.* 60), on appuie sur les deux extrémités comme pour élargir la fente.

Pour couper le col d'un matras, on l'entoure avec un fil de coton imprégné d'huile de térébenthine, et on y met le feu; il suffit ensuite de toucher le cercle chaud avec un doigt humecté, ou de verser de l'eau dessus, pour que le verre casse en cet endroit. Néanmoins il faut ordinairement avoir recours aux crayons de Berzélius. On prépare ceux-ci en laissant agir de l'eau chaude sur un mélange d'une partie de gomme arabique et une partie de gomme adragant, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une masse mucilagineuse. Les gommes et l'eau doivent former ensemble 10 parties; on y ajoute 1/6 de résine benjoin dissous dans le moins possible d'alcool, et ensuite assez de poudre de brindilles carbonisées (le mieux est de prendre du charbon destiné à la fabrication de la

poudre), ordinairement 10 à 12 parties, jusqu'à ce qu'on obtienne une masse cohérente, que l'on pétrit soigneusement et qu'on roule ensuite pour la réduire en cylindres de la grosseur d'un étui de plume. Après avoir entamé le verre avec une lime triangulaire, on tient la pointe rouge du crayon à une petite distance de l'endroit entamé, dans la direction suivant laquelle on veut obtenir la fente, et on l'approche très lentement de l'entaille (*fig.* 61) : par ce moyen, le verre se fend environ jusqu'à l'extrémité de la ligne échauffée ; ensuite on présente de nouveau le charbon à un petit éloignement de l'endroit où la fente s'est arrêtée, et on l'en approche encore. En répétant cette opération, on peut prolonger et diriger la fissure avec la plus grande certitude.

Les tubes de verre qui se ramollissent encore au-dessus de la lampe à esprit de vin à double courant d'air se courbent le mieux au moyen de cette lampe; quant aux tubes plus forts, on les entoure de charbons ardens et on les courbe très lentement quand ils commencent à fléchir.

On se sert de la lampe d'émailleur pour faire une foule d'appareils avec des tubes de verre. Confectionnée avec du fer-blanc, cette lampe repose dans un godet de tôle et elle a une longueur de 7 pouces et une hauteur de 1 1/2 pouce (*fig.* 62). La mèche passe par une bobêche ovale, ce qui fait qu'elle a également une forme ovale; son grand diamètre est d'environ un pouce et demi, et son petit diamètre de trois quarts pouce. On la confectionne en prenant du coton filé et l'assemblant en un faisceau autour duquel on fait passer un fil pour qu'il ne se défasse pas. Le combustible qu'on préfère est l'huile de navette épurée. Avant de se servir de la lampe et pour que

l'huile s'enflamme promptement, on imbibe chaque fois le bord supérieur de la mêche avec quelques gouttes d'essence de térébenthine, qui est plus inflammable que l'huile. On peut à volonté diviser la flamme en deux parties en pratiquant une cloison dans la bobêche; le courant d'air est fourni par le soufflet que j'ai déjà décrit (t. 1, p. 263) et dont la tuyère passe à travers la table de travail; à cette tuyère est fixé un tube de laiton recourbé, auquel s'adapte un tube de verre dont l'extrémité antérieure a un diamètre d'environ 1 $^1/_2$ ligne. Lorsque le tube de verre s'est encrassé, on en prend un autre, et on fait brûler devant la lampe la suie qui s'est attachée au premier tube, sans cependant ramollir celui-ci, puisque les bords du bec doivent être tranchans, pour donner un bon courant d'air. Une bonne flamme ne luit que peu, et son extrémité est arrondie; la flamme n'est pas bonne si le courant d'air ne produit pas un son bruyant particulier.

Avant de travailler les tubes de verre, on les nettoie et on les fait chauffer pour les débarrasser de la poussière et de l'humidité. Lorsque les tubes sont épais, on en élève graduellement la température, pour les tenir finalement dans la partie la plus chaude de la flamme, qu'on ne tarde pas à découvrir au moyen de quelques essais et de la connaissance de diverses parties de la flamme (t. 1, p. 237); quant aux tubes minces on les plonge immédiatement dans cette partie de la flamme.

Pour émousser les bords tranchans d'un tube, on l'échauffe au point convenable pour le ramollir. Lorsqu'on ne veut pas seulement border le tube, mais encore l'évaser, on le ramollit au feu, et, au moyen d'une tige métallique inclinée vers l'axe du tube, on presse contre les

bords, en agitant sans cesse (*fig.* 63) tant l'instrument que le tube.

Pour étrangler un tube en un ou plusieurs endroits, on l'échauffe là où on veut le rétrécir, et on l'alonge d'une petite quantité en le tirant doucement. Veut-on effiler un tube, on le fait chauffer en le tournant constamment, et, quand il s'est ramolli assez, on le retire du feu, et on le tire sans discontinuer le mouvement de rotation. Lorsqu'on tire le verre sans le sortir du feu, et qu'on écarte le bout *b* par un mouvement de translation, l'autre bout se détache en *a* (*fig.* 64). On échauffe plusieurs fois ce bout en *a*, et on y souffle chaque fois, pour l'arrondir en goutte de suif. Ce sont ces tubes scellés par un bout qu'on emploie le plus fréquemment dans les expériences chimiques. Lorsqu'on veut sceller un tube à l'une de ses extrémités, on y soude un petit tube auxiliaire, on l'échauffe assez pour le ramollir près du bout et on l'étire.

Veut-on souder ensemble des tubes de verre, on échauffe l'endroit où il s'agit d'établir la jonction, on le touche avec un mince tube auxiliaire et on le tire en pointe (*fig.* 65). Après avoir réchauffé cette pointe, on souffle assez fortement dans le tube pour qu'elle se crève en entonnoir, et, en enlevant à la lime le verre mince de la boule crevée, on obtient une ouverture ronde à bords évasés (*fig.* 66). On prépare de la même manière l'autre tube en faisant en sorte que les deux orifices qu'on veut juxta-poser coïncident exactement. Cela fait, on chauffe simultanément les deux parties à souder, et on les superpose au moment où elles entrent en fusion, puis les refoulant un peu, continuant à chauffer tous les points de contact, et soufflant pour terminer la soudure,

les deux tubes font bientôt corps ensemble et la jonction est intime.

Pour souffler une boule à l'extrémité d'un tube, on le scelle par un bout en goutte de suif, et, après avoir chauffé jusqu'au rouge-blanc une portion plus ou moins longue de ce bout suivant la grosseur qu'on veut donner à la boule, on retire le tube du feu et on développe la sphère en soufflant par petites saccades et sous un mouvement continuel de rotation. Lorsqu'on veut façonner une boule volumineuse, on échauffe une grande partie du bout, jusqu'à ce qu'on y ait rassemblé une quantité suffisante de matière. Veut-on souffler une boule au milieu d'un tube, on ramollit la zone à gonfler en refoulant un peu le cylindre sur lui-même pour accumuler le verre, et après avoir élevé la température jusqu'au rouge-blanc, on développe la sphère comme il vient d'être dit. Cependant on suit ordinairement une autre méthode pour produire une boule au milieu d'un tube : on prend un tube plus large que celui qu'on veut garnir d'une boule, on l'effile en deux points *e* et *i* (*fig.* 67) dont la distance correspond aux dimensions de la boule, et, après avoir façonné en sphère le cylindre entre deux pointes ainsi obtenu, on soude deux tubes *a* et *b* très près de la boule en *e* et *i*.

Telles sont les règles qui servent de base au travail des tubes. Quant à la manière de confectionner des instrumens et des appareils particuliers, tels que thermomètres, baromètres, etc., j'en traiterai avec détail à propos de ces instrumens mêmes.

Verre d'os. On l'obtient en ajoutant environ 10 pour cent d'os calcinés et 8 pour cent de minium au mélange qu'on emploie pour fabriquer du verre blanc ; le verre

qui a cette composition est transparent à chaud ; mais il devient laiteux en refroidissant. On l'emploie pour faire des verres de lampes, des échelles de thermomètres, etc.

Verre coloré. Le verre dissout un grand nombre d'oxides métalliques, qui s'y trouvent alors à l'état de silicates. L'oxide de cobalt colore le verre en bleu, le protoxide de fer en vert; le deutoxide de cuivre et l'oxide de chrome donnent, surtout le dernier, le plus beau verre vert. Le deutoxide de manganèse produit une couleur violette; pour être sûr que le deutoxide de manganèse ne passe pas à l'état de protoxide, on ajoute un peu de salpêtre au mélange vitrifiable. Un mélange de parties égales d'oxide de cobalt et de fer oxidé teint le verre en noir. En évaporant à siccité un verre riche en oxide de plomb avec de l'oxide d'étain et une dissolution d'or et calcinant le résidu au rouge, on obtient un verre pourpre dans la partie fuligineuse de la flamme. Le protoxide de cuivre produit une coloration de rouge intense; c'est principalement à l'état d'enduit mince qu'on emploie le verre teint par cet oxide. Pour produire un enduit pareil, on fait fondre dans un creuset du verre ordinaire et dans un autre du verre mêlé avec du deutoxide de cuivre, on plonge la canne d'abord dans le verre cuprifère et ensuite dans le verre non coloré, et, après avoir formé par le soufflage les vases qu'on veut confectionner, on présente le côté vert du verre à la flamme de réduction : par ce moyen, le deutoxide de cuivre se convertit en protoxide et la couleur verte passe au rouge intense; on peut produire des ornemens sur le verre en enlevant la couverte rouge par places à l'aide de la taille.

Pour peindre sur verre en couleurs vitrifiables, on fait fondre les oxides métalliques colorans avec du verre très fusible et différant d'après la nature des oxides métalliques, par exemple, avec un mélange de 2 parties de quartz, 2 1/2 parties d'oxide de plomb et 1 partie d'oxide de bismuth, ou, si les couleurs ne résistent pas aux oxides de bismuth et de plomb, comme c'est le cas pour l'oxide de cobalt, avec un mélange de 2 parties de quartz, 1 1/2 partie de borax fondu, 1/4 partie de salpêtre et 1/4 partie de carbonate de chaux pur. On réduit en poudre fine les verres colorés et très fusibles obtenus de cette manière, et, après les avoir gâchés avec de l'huile de térébenthine, on les applique au pinceau sur un verre très siliceux, le mieux sur celui qui porte le nom de verre de Bohême. Le verre peint est échauffé avec ménagement dans la mouffle, de manière que la couleur entre en fusion tandis que l'autre verre reste intact.

Le strass obtenu en faisant fondre ensemble 300 parties de cristal de roche réduit en poudre fine, 470 parties de minium, 163 parties de potasse pure et 22 parties de borax, ressemble tout-à-fait au diamant après qu'il a été taillé. Fondu avec différens oxides métalliques colorans, il donne d'autres flux vitreux, qui imitent parfaitement les pierres gemmes; avec 1 pour cent de deutoxide de fer, il produit la topaze, avec 2 1/3 pour cent de deutoxide de manganèse, le rubis, avec 1 1/2 pour cent d'oxide de cobalt, le saphir factice. Cependant il est très facile de reconnaître ces pierres précieuses artificielles à leur peu de dureté et à leurs propriétés optiques, qui sont celles du verre.

L'émail n'est autre chose qu'un verre plombifère mêlé

avec de l'oxide d'étain, qui ne s'y dissout pas, mais ne fait que se délayer dans le verre liquide, de sorte qu'en raison de sa couleur blanche intense, il produit par le refroidissement une masse vitreuse de la même couleur. Pour le préparer, on fait oxider dans un moufle et au contact de l'air un alliage de 10 parties de plomb et d'au moins 1 $^1/_2$ partie d'étain; on prend 10 parties de l'oxide séparé du métal non oxidé par la lévigation, on les fait fondre avec 5 parties de sable pur et 4 parties de carbonate de potasse, et on décolore la fonte au moyen d'une très petite quantité de peroxide de manganèse. L'émail s'applique sur le cuivre, l'or et l'argent. Les cadrans des horloges sont des plaques de cuivre enduites d'un émail semblable; pour les confectionner, on décape le cuivre avec de l'acide nitrique étendu, on y applique ensuite une couche d'émail réduit par la pulvérisation et l'ablution en un sable fin et d'un grain à peu près égal; et, après avoir soigneusement desséché la couverte au moyen d'une douce chaleur, on la fait cuire dans un moufle; on couvre alors toute la surface d'une nouvelle couche d'émail plus fin. Si quelques places sont restées à nu, on commence par les nettoyer avec de l'acide nitrique, puis on les couvre de l'émail atténué par la lévigation, et on les reporte dans le moufle. Pour tracer les nombres et l'écriture, ou en général pour appliquer les couleurs au feu, on emploie des verres teints par des oxides métalliques et très fusibles, comme dans la peinture sur verre (t. 3, p. 209).

LA PORCELAINE, LE GRÈS, LA FAÏENCE, LES POTERIES, LES BRIQUES.

Humectée avec de l'eau, l'argile pure possède à un

haut degré la propriété qu'on appelle plasticité et qui consiste en ce qu'on peut, sans la déchirer, l'étendre en plaques minces au moyen d'une légère pression, la façonner à la main, comme on veut, l'enchâsser dans des moules, la couper et la travailler au tour; de plus, les différens morceaux peuvent être rassemblés en une masse par le pétrissage ou collés ensemble avec de l'argile. Elle est par conséquent plus propre à être façonnée qu'aucune autre substance, et elle réunit sous ce rapport les propriétés du verre ramolli par le feu à celles des métaux ductiles et susceptibles d'être corroyés. Quelque forme qu'on donne à l'argile, elle perd son eau sans se gercer et acquiert en même temps plus de solidité, lorsqu'on la fait sécher de manière que rien ne l'empêche de se contracter. Si l'on échauffe de l'argile pure jusqu'au rouge, la masse devient encore plus solide, sans toutefois qu'elle se fonde ni ne se fritte dans le four, où s'opère la calcination de ces poteries. L'argile cuite happe à la langue et les vaisseaux d'argile cuite laissent suinter l'eau. Pour les rendre imperméables à ce liquide et leur donner une plus grande solidité, on les enduit d'une masse vitreuse qu'on y fait entrer en fusion à l'aide d'une température élevée. L'argile est moins ductile, lorsqu'elle se trouve mêlée avec des matières étrangères; si elle contient une combinaison de fer et qu'on la fasse cuire légèrement, elle présente une couleur rouge après la calcination. La poterie commune et la faïence, ainsi que les nombreuses et différentes modifications de poterie qui servent d'intermédiaires entre les deux, diffèrent les unes des autres par la pureté de l'argile et la composition du vernis. La masse intérieure de ces poteries a toujours une cassure terreuse et elle ne présente aucune

trace visible de fusion : elle happe à la langue. Le vernis est superposé comme une feuille mince, sans qu'il y ait pénétration dans la masse intérieure.

Si on mélange l'argile avec une combinaison qui se ramollisse à la température à laquelle on cuit les poteries, par exemple, avec du feldspath en poudre, ou si on ajoute assez de chaux à l'argile pour qu'il puisse se produire une combinaison de silicate d'alumine et de chaux mêlée d'argile en excès, ou enfin s'il se trouve dans la nature une argile assez riche en chaux, en potasse, en protoxide de fer ou en une autre base semblable, et qu'on fasse cuire un vase formé au moyen d'un pareil mélange, l'argile sera agglutinée par la substance ramollie et il en résultera une masse demi-transparente, de même que le papier imbibé de cire fondue reste translucide après que celle-ci s'est figée. Cette masse aura une cassure vitreuse, elle ne s'attachera pas à la langue et présentera beaucoup plus de solidité que les poteries mentionnées précédemment, puisque l'argile et la matière vitrifiable y formeront un tout réuni par la fusion. Lorsqu'on cuit ces poteries après leur avoir donné une couverte vitreuse composée à peu près de la même manière que la combinaison mélangée avec l'argile, la couverte se fond avec cette combinaison et pénètre la masse. Il ne faut pas ajouter trop de matière vitrifiable, parce que autrement la pâte deviendrait courte et peu maniable et les objets qu'on confectionnerait seraient trop fusibles et se déformeraient par la cuisson ; il ne faut pas non plus en mettre trop peu, afin que la chaleur du four suffise pour ramollir la masse et l'agglutiner complètement. Ces poteries portent les noms de porcelaine et de grès. Il y a plusieurs espèces de porcelaine proprement

dite, selon la nature des terres, des additions et de la couverte qu'on emploie. La fabrication de la porcelaine offrant le plus de difficultés, je vais en traiter en premier lieu.

La porcelaine. L'argile qu'on emploie pour la porcelaine se trouve toujours dans des terrains primitifs (t. 3, p. 142); celle des terrains secondaires ne donne jamais de porcelaine blanche. A Berlin, on emploie l'argile de Morl près Halle; cette argile se compose de morceaux de quartz plus ou moins gros et de l'argile proprement dite, qu'on appelle terre à porcelaine à Berlin. On la débarrasse du quartz par la lévigation en suivant la marche que voici : sur un échafaudage se trouve en haut une rangée de cuves, et au-dessous de celles-ci deux autres rangées, de manière qu'on peut faire écouler le liquide des cuves supérieures dans les deux rangées inférieures. Sur les bords de deux cuves supérieures on en place une plus petite, dans laquelle on jette l'argile; on ramollit celle-ci avec de l'eau, puis on y fait tomber beaucoup de ce liquide en ouvrant le robinet d'un tuyau qui passe au-dessus de la cuve le long de la couverture. Alors on gâche constamment la masse au moyen d'une barre de bois et on broie les morceaux les plus gros avec la main. Les parties les plus grossières se déposent; quant aux parties plus légères, l'eau qu'on laisse écouler au moyen d'une broche, les entraîne dans une des grandes cuves du sommet. Elle y séjourne assez pour déposer les parties qui sont encore trop lourdes. Après quoi, en débouchant un trou, on la fait tomber au travers d'un tamis dans les cuves inférieures, où on laisse à l'argile le temps de se déposer complètement; de là on transporte l'argile dans un grand réservoir et on l'y débar-

rasse de la plus grande quantité possible d'eau par le repos.

L'argile à porcelaine qu'on extrait par la lévigation du porphyre effleuri de Morl, renferme sur 100 parties :

Acide silicique	71,42
Alumine	26,07
Deutoxide de fer	1,93
Chaux	0,13
Potasse	0,45 *.

Cette argile n'exige qu'une addition de feldspath ; lorsqu'on emploie du kaolin pur **, comme cela se fait

* Dans le porphyre décomposé de Morl, on distingue très bien la base décomposée qui est blanche et le feldspath décomposé qui est jaunâtre. C'est surtout en humectant légèrement le porphyre qu'on rend cette différence bien sensible. La base et le feldspath décomposés contiennent

	la première :	le second :
Acide silicique	87,93	60,68
Alumine	9,27	37,31
Deutoxide de fer	1,20	1,25
Chaux	0,27	0,12
Potasse	1,53	0,65.

L'argile traitée par la lévigation a été prise d'une fabrique de porcelaine, et le porphyre décomposé a été recueilli près de Morl même.

** Il y a dans 100 parties de la terre à porcelaine :

d'Aue près Schneeberg :	de Saint-Yrieux près Limoges :
43,6 acide silicique	46,8 acide silicique
37,7 alumine	37,3 alumine
1,5 deutoxide de fer	2,5 potasse
12,0 eau	13,0 eau.
une trace de potasse.	

dans les fabriques de Vienne, de Paris et des environs de Carlsbad, les pâtes sont très susceptibles d'ondulations ou de déformations à la cuisson. Il faut par conséquent mêler de telles argiles avec une quantité suffisante d'acide silicique, notamment de quartz ou de sable atténué par la lévigation, pour que le mélange atteigne à peu près la composition du porphyre effleuri; dans quelques fabriques on prend 25 parties de quartz sur 100 parties d'argile.

On doit également diviser le feldspath par la lévigation, pour pouvoir le mélanger intimement avec l'argile. On commence par le broyer entre des cylindres de fonte, et, après l'avoir réduit en poudre impalpable sous des meules horizontales, on le soumet au même lavage que l'argile; les masses grossières qui restent sont reportées sous les meules; quant au feldspath qui a subi le lavage, on le conserve dans des réservoirs une fois qu'il s'est déposé.

On a recours à l'expérience pour déterminer la quantité de feldspath qu'il faut ajouter à l'argile. Quand on a fixé ce rapport, on prend des réservoirs deux échantillons, l'un de feldspath et l'autre d'argile humides, et, après les avoir analysés pour connaître leur contenu en eau, on mêle le feldspath humide avec l'argile également humide, en tenant compte de l'eau; pour rendre le mélange très intime, on les soumet ensemble à une nouvelle lévigation et on les fait passer au travers d'un tamis. Dans les fabriques où l'on est obligé d'ajouter de l'acide silicique, on étonne le quartz, c'est-à-dire qu'on l'échauffe au rouge et qu'on le projette ensuite dans de l'eau froide, et, après l'avoir soumis à la lévigation comme le feldspath, on l'ajoute à la masse. La calcination du

quartz s'opère le plus facilement dans un fourneau à réverbère. A Berlin, on mêle la terre à porcelaine lavée de Morl avec une quantité de feldspath qui, à ce que l'on dit, s'élève environ à 32 pour cent.

La lévigation exige les plus grands soins et la plus minutieuse propreté, en partie afin que le rendement soit de bonne qualité et aussi considérable que possible, en partie pour qu'il ne s'introduise pas de matières hétérogènes dans la pâte; un petit morceau de bois donne des taches noires à la cuisson; un cheveu occasione des déchirures à l'ébauchage de la pâte et laisse également des taches noires sur les pièces cuites.

Quand le mélange est opéré, on fait sécher la masse dans de grands réservoirs dont les fonds sont dallés et recouverts d'une couche de plâtre, et qu'on échauffe au moyen d'un feu circulant. Une méthode avantageuse consiste à verser du plâtre sur les conduits, et à rendre leurs parois assez poreuses pour que l'eau les pénètre; le courant d'air chaud qui traverse les conduits, emporte l'eau imbibée, et il en suinte une nouvelle quantité, de sorte qu'on opère ainsi une prompte dessiccation de la masse. Quand elle est devenue pâteuse on la pétrit fortement par le marchage avec les pieds ou par le foulage avec des massues; cette opération s'exécute le mieux dans des bacs doublés de plomb. On en forme alors des ballons qu'on conserve dans des caves humides: plus elle y reste long-temps dans cet état, plus elle gagne en plasticité. Il se développe en même temps une odeur d'hydrogène sulfuré, qu'on peut avec vraisemblance attribuer à ce que la masse renferme de très petites quantités de sulfates et de combinaisons organiques qui, en réagissant entre eux, produisent de l'hydrogène sul-

furé et des carbonates, comme cela s'observe dans plusieurs sources.

Lorsqu'on veut travailler la pâte, on la pétrit avec le plus grand soin à la main; l'objet principal de cette manipulation est d'expulser toutes les bulles d'air. Les pièces rondes qui sont infiniment plus nombreuses que les autres se façonnent au tour à potier. Ce tour consiste en une roue en bois pleine et assez épaisse *g* (*fig*. 68), traversée par un axe en bois *k*; l'extrémité supérieure de cet axe est garnie d'un cylindre mobile dans une gaîne *e* (*fig*. 69) qui est formée par la réunion de deux bandes de fer et dans laquelle le cylindre peut être assujetti à l'aide de deux vis de manière à rester dans la verticale pendant son mouvement de rotation. Entre la gaîne et le cylindre il y a une couenne pour diminuer le frottement. Le cylindre se termine par un pas de vis sur lequel on peut fixer des plates-formes *a* de différentes grandeurs. Le bout inférieur de l'axe, par lequel il sort du disque, est armé d'une douille en fer *m* percée d'un trou; une cheville qui traverse ce trou a pour objet de serrer fortement le disque *g* contre l'axe. Enfin cette extrémité de l'axe présente une pointe en acier qui pivote dans une chape en fer *t* supportée par une traverse. L'ouvrier, assis sur le banc *h*, et le pied gauche appuyé contre la planche *a*, pousse fortement la roue *g* avec le pied droit et imprime au tour un mouvement de rotation très fort. Il peut, suivant le besoin, augmenter ou diminuer la vitesse du mouvement. Quelques pièces, par exemple, les têtes de pipes et d'autres, peuvent être façonnées sous un mouvement uniforme. Dans ce cas on fait communiquer le disque par une corde sans fin avec une grande roue verticale, qu'un

aide fait tourner; l'ouvrier n'ayant alors qu'à porter attention à l'action de ses bras et de ses mains, peut ébaucher un bien plus grand nombre d'objets dans le même temps. Pour rapporter un exemple qui fasse concevoir le façonnage des pièces ordinaires, je vais décrire la manière de faire une assiette. L'ouvrier prend une masse de pâte de la grosseur nécessaire, il la met sur la plate-forme ou girelle *a*, qu'il fait tourner en imprimant le mouvement à la roue placée sous ses pieds, il la presse des deux côtés de manière à lui faire prendre la forme d'un cône tronqué, puis, l'enveloppant de ses deux mains, et, fixant les pouces au milieu de la pâte dans l'axe de rotation (*fig.* 70), il pèse extérieurement et intérieurement sur elle, pour l'alonger en un disque mince, à peu près de la forme d'une assiette et appelé croûte, ensuite il fait passer un fil d'archal mince et garni de deux manches (*fig.* 71) entre l'argile et la plate-forme, en l'appliquant le plus exactement possible contre cette dernière, et, après avoir ainsi détaché la croûte ébauchée, il l'enlève de dessus la plate-forme. Alors il l'abandonne pendant quelque temps dans la chambre dont la température est ordinairement de 20 à 25°, ce qui raffermit la pâte en lui faisant perdre de l'eau; après quoi il l'applique sur un moule de plâtre * qui est établi solidement sur un support ou mandrin *n* placé sur la plate-forme. La surface extérieure du moule de plâtre correspond exactement à la surface intérieure

* Pour confectionner ces moules de plâtre, on fait faire la matrice par un modeleur et on verse sur celle-ci une couche de plâtre; on obtient ainsi un moule qui sert à son tour de matrice, et au moyen duquel on prépare tous ceux qu'on emploie pour façonner l'argile. Une matrice en plâtre peut donner jusqu'à 5000 moules.

de l'assiette, de sorte que la croûte de pâte étant comprimée sur toutes les parties du moule de plâtre, elle prend rigoureusement la forme voulue; prenant alors un couteau (calibre) de laiton *d* (*fig.* 72) qui présente exactement le profil des bords de l'assiette, il le presse doucement sur la croûte de pâte pendant qu'il la fait tourner devant lui. La masse enlevée par ce tournassage tombe dans un linge tendu au-dessus des genoux de l'ouvrier. Pour que l'assiette acquierre exactement l'épaisseur requise, la charpente, à laquelle le calibre est assujetti, porte un arrêt *c*, qui limite la descension du calibre. La forme du couteau fait voir clairement la manière dont le cul et les autres parties de l'assiette indiqués en profil par des points, sont façonnés au moyen de ce procédé. Le couteau *d* est fixé au tour (*fig.* 68) par le montant *b* qui permet de l'élever et de l'abaisser.

Pour les pièces qui doivent avoir une hauteur déterminée, l'ouvrier emploie des porte-mesures placés à côté du rondeau. Le tournassage des pièces qui n'exigent pas l'emploi d'un calibre ne se fait ordinairement qu'avec deux ciseaux ou tournassins, courbés à angle droit et terminés l'un par une courbe convexe et l'autre par une ligne droite (*fig.* 73 et 74). Un grand nombre de pièces peuvent, en raison de leur forme, après avoir été ébauchées au tour à potier, être glissées sur la tête d'un tour horizontal ordinaire et y être tournassées.

Les petites pièces de forme ovale sont façonnées au moyen de moules de plâtre sur le rondeau, mais les grandes pièces doivent être moulées sur une table fixe. Suivant que leur forme l'exige, on les moule en creux ou en relief. Pour les pièces de garnissage, telles que les anses, les becs et les divers ornemens, on fait d'abord

un modèle en cire ou en argile sur lequel on verse une couche de plâtre ; on emploie celle-ci pour en former une matrice en plâtre, qui sert à couler les moules de même matière, pour façonner la pâte. On obtient aussi quelques pièces en faisant passer la terre, au moyen d'une presse, au travers d'une espèce de filière profilée de diverses manières. Ces objets se collent à la pièce principale en pratiquant des entailles aux endroits qui doivent être juxta-posés, mouillant celles-ci avec de la barbotine, appliquant l'une sur l'autre les pièces à souder, et égalisant avec soin le pourtour des surfaces de contact. La barbotine est de la pâte qu'on a laissée reposer pendant long-temps et qu'on a délayée ensuite dans de l'eau.

Les poteries ainsi préparées et desséchées à l'air, sont d'abord échauffées doucement (dégourdies), ensuite recouvertes d'un vernis et calcinées fortement; il y a même des pièces, par exemple, les bustes, qu'on biscuite, c'est-à-dire, qu'on cuit sans vernis. Le four à porcelaine, où se font ces opérations, se compose ordinairement de trois étages, mais quelquefois aussi de deux seulement; on l'échauffe au moyen d'un combustible qui brûle avec flamme. L'étage inférieur a 6 pieds de haut; au moyen de cette échelle on peut prendre les autres dimensions sur le dessin (*fig.* 75). Un fourneau pareil a cinq foyers ou alandiers d'où les issues *o* conduisent la flamme dans les étages. Dans la première voûte il y a au milieu un trou *l* et entre deux alandiers un trou *m*; les trous *o* et *p* dans la seconde voûte sont pratiqués précisément au-dessus des trous dans la voûte inférieure; la troisième voûte contient la cheminée. Quand la poterie est enfournée, on commence la cuis-

son par un petit feu obtenu en jetant le combustible dans l'espace *h*. On continue le feu de cette manière pendant 6 à 8 heures, en le faisant monter peu à peu par l'addition d'une plus grande quantité de combustible; l'espace *h* se remplit par là de braise et il s'établit un fort courant d'air dans tout le four. Alors on couvre le feu, c'est-à-dire, qu'on dispose horizontalement sur l'ouverture des alandiers des bûches fendues très menues et sciées de manière qu'elles s'y ajustent exactement. La flamme renversée qui en provient plonge dans les alandiers et pénètre dans le four; de cette manière c'est toujours la partie inférieure du talus de bois qui se consume, et les gaz chauds passent immédiatement des charbons ardens dans le four, au lieu que dans les foyers ordinaires non fumivores ces gaz traversent en dernier lieu le combustible froid qu'on ajoute de temps à autre, et s'y dépouillent d'une certaine quantité de calorique. S'il s'accumule une trop grande quantité de braise, on peut en opérer la combustion en enlevant la pierre qui ferme l'ouverture *s*; on peut également retirer les pierres qui bouchent les trous *e* et faire affluer ainsi l'air jusqu'au fond de l'espace *h*. Le grand feu dure 17 à 18 heures; on mure alors toutes les ouvertures des foyers, et on laisse le fourneau refroidir trois ou quatre jours. Le bois qui donne une bonne flamme est très propre à chauffer le four à porcelaine; on peut aussi, en modifiant légèrement la construction des foyers, faire usage d'une houille très bitumineuse.

La cuisson de la porcelaine s'opère dans des étuis ou cazettes d'argile qui la renferment dans le four. Ces cazettes se confectionnent au tour à potier avec un mélange d'argile réfractaire, par exemple, de la forma-

tion de houille ligneuse des environs de Halle, et de tessons de vieilles cazettes moulues fines sous des cylindres de fer (ciment, *Charmotte*). Leur forme dépend du nombre et de la forme des pièces qu'on veut y introduire. On les cuit dans l'étage supérieur. Les pièces desséchées à l'air sont calcinées légèrement ou dégourdies dans le deuxième étage au moyen de cazettes, où l'on en met plusieurs les unes au-dessus des autres; la masse abandonne son eau par cette faible cuisson, elle acquiert un certain degré de solidité et perd sa plasticité. Le retrait qu'elle éprouve en même temps est presque nul; de sorte qu'on obtient une masse poreuse, qui ne se ramollit point dans l'eau, mais qui attire fortement ce liquide. On profite de cette propriété pour les revêtir d'une couche uniforme d'un mélange, qu'on appelle vernis ou couverte et qui a la composition du verre.

A Paris on prend pour vernis du feldspath mêlé avec un peu de quartz, et à Berlin un mélange de tessons de porcelaine, de gypse, de silice et d'un peu de terre à porcelaine; on broie ces substances pour les réduire en poudre très fine, qu'on suspend dans de l'eau par l'agitation.

Lorsqu'on fait passer les pièces dégourdies au travers de cette liqueur trouble, l'eau, en les pénétrant, dépose à leur surface une couche de la matière vitrifiable qu'elle tenait en suspension. On met au pinceau la couverte sur les parties qui n'en ont pas pris. Quand les pièces se sont desséchées, on les introduit dans les cazettes. On enlève la couverte des parties par lesquelles les pièces entrent en contact avec les cazettes; sans quoi, la couverte se vitrifiant par la cuisson, les pièces s'attacheraient sur leur support. Chaque pièce plate, par

exemple, les assiettes, exige un étui particulier; on peut aussi placer plusieurs pièces dans le même étui, lorsqu'elles sont petites, comme par exemple les tasses (*fig.* 76). Comme la porcelaine se ramollit au feu, il est nécessaire de l'étayer autant que possible; c'est pourquoi on place les pièces sur des plaques particulières ou rondeaux parfaitement dressés. On saupoudre de sable les parties du rondeau sur lesquelles la pièce doit reposer. Quand les étuis sont chargés, on les met dans le four les uns sur les autres et on forme ainsi des colonnes qui s'élèvent jusqu'à la voûte. Il faut avoir soin de les espacer convenablement, afin que le tirage soit rapide et que la cuisson s'opère d'une manière égale. On réunit les colonnes par des pièces intermédiaires afin que leur position respective ne change pas. On enfourne et on défourne les étuis au moyen des portes *i*, qui sont murées pendant la cuisson. On a pratiqué tout autour du four de petits trous, dont les uns sont fermés par des plaques de verre, et laissent voir le feu, et dont les autres permettent de pénétrer dans des étuis qui sont ouverts du côté de la paroi du four et où l'on place des morceaux de porcelaine, qui servent de montres; de temps en temps on en retire une pour apprécier les progrès de la cuisson.

La couverte de la porcelaine étant un verre formé d'acide silicique, d'alumine et de potasse, ou d'acide silicique, d'alumine, de potasse et de chaux, la peinture sur porcelaine repose sur les mêmes principes que la peinture sur verre (t. 3, p. 209). Quelques couleurs peuvent être appliquées sous la couverte, comme par exemple le vert de chrome; la plupart sont placées sur la couverte, au moyen d'un silicate d'oxide de plomb

très fusible, et vitrifiées dans le moufle. Les couleurs ainsi que leurs véhicules ou fondans sont broyés avec de l'essence de térébenthine ou de lavande épaissie à l'air, puis appliqués au pinceau. Pour les dorures on prend de l'or dans un très grand état de division, obtenu en précipitant ce métal de ses dissolutions, on le mêle avec environ 5 pour cent d'oxide de bismuth, on le broie avec de l'essence grasse, et, après l'avoir porté sur la pièce à dorer, on échauffe celle-ci jusqu'au point où l'oxide de bismuth entre en fusion; la couche d'or soudée de cette manière à la couverte, a une surface mate, à laquelle on donne l'éclat de l'or par le polissage avec l'agate et la sanguine.

La poterie dite de santé (Gesundheitsgeschirr) est une espèce de porcelaine d'une qualité inférieure; sa pâte résulte d'un mélange de 5 parties de terre à porcelaine et de 2 parties d'argile provenant de la formation de houille ligneuse de Benstaedt près Halle. Plus liant que la pâte à porcelaine, ce mélange est plus facile à façonner que cette pâte, et il donne une poterie qui ne le cède guère à la porcelaine.

Le grès. Le grès est la plus mauvaise espèce de porcelaine dont il ne diffère qu'en ce que sa masse n'est pas si homogène et qu'elle est plus ou moins colorée, dernière circonstance qui provient ordinairement du protoxide ou du deutoxide de fer. Tantôt l'argile contient assez de sable, tantôt on doit y en ajouter. La pâte est façonnée au tour à potier, puis desséchée à l'air et enfin calcinée dans un four semblable au four à poterie ordinaire. La température à laquelle on élève le four, est tellement forte, que la masse éprouve un commencement de fusion, comme pour la porcelaine; ce phénomène est dû à

des matières étrangères contenues dans la pâte, notamment en partie à des combinaisons très fusibles de protoxide de fer, si l'on s'est servi d'une argile ferrifère, en partie à une petite quantité de chaux ou de potasse qu'on trouve dans l'argile. Quelquefois on ne donne pas de vernis à la poterie de grès qui n'en est pas moins imperméable à l'eau; mais souvent on y applique un vernis par un procédé qui est très intéressant même sous le rapport théorique et qui consiste à projeter du sel marin (chlorure de sodium) dans le four, au moment où la poterie a atteint une très haute température. Ce sel se volatilise et se mêle aux gaz chauds qui traversent le four, par conséquent avec de l'azote, de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau chargés d'une grande quantité de calorique. Quand ce mélange frappe la poterie incandescente, le chlorure de sodium et l'eau se décomposent en acide hydrochlorique qui se dégage et en soude (oxide de sodium) qui se combine avec l'acide silicique et l'alumine de la surface du grès pour y laisser un enduit vitreux. Cette décomposition s'opère lorsqu'on échauffe au rouge un mélange d'argile et de sel marin dans un tube à travers lequel on fait passer un courant de vapeur d'eau. C'est de la même manière que se forme également l'acide hydrochlorique dans les volcans. Ces poteries s'appellent poteries à vernis de sel (salzglasierte Geschirre); on s'en sert très souvent et fort à propos pour conserver et transporter des liquides.

Le grès dit grès de Wedgwood résulte d'un mélange d'argile avec différentes substances, en particulier avec du spath pesant et du gypse, qui donnent par la cuisson du silicate de baryte et du silicate de chaux et remplissent les fonctions du feldspath dans la porcelaine. Ces

pâtes sont souvent colorées avec différens oxides métalliques, par exemple, avec l'oxide de cobalt qui donne une couleur bleue, avec les oxides de fer et de manganèse, qui procurent une coloration de noir. Les poteries en grès de Wedgwood sont souvent ornées de reliefs qui se préparent et s'appliquent comme les pièces de rapport de la porcelaine. Lorsqu'elles doivent recevoir un lustre, on les cuit dans des mouffles contenant du sel marin et de la potasse.

Faïence. De même que la porcelaine fine passe insensiblement aux plus mauvaises espèces de grès, de même il n'y a pas de ligne de démarcation entre la faïence et les poteries les plus communes. Ce qui caractérise ces poteries, c'est qu'elles n'ont pas subi un commencement de fusion. On fabrique la faïence avec une argile qui se trouve dans les couches secondaires et qu'on rencontre pour cette raison beaucoup plus fréquemment que la terre à porcelaine. Lorsque cette argile ne contient que peu de matières hétérogènes, elle donne une faïence blanche, et un léger contenu en fer n'est d'aucune conséquence fâcheuse ; mais lorsqu'on élève la température jusqu'à un point voisin de celui où s'opère un commencement de fusion, de sorte qu'il se produise déjà une agglutination, la pâte devient jaune, et l'on ne peut par conséquent l'employer pour faire de la porcelaine. On ne connaît pas encore assez bien la cause de ce jaunissement. La marchandise fine est d'abord calcinee fortement, ensuite on y applique le vernis qui consiste en un verre plombifère et on la soumet à une seconde cuisson moins violente pour fondre ce vernis. Plus le vernis contient d'oxide de plomb, plus il est fusible, et plus aussi il est mou. Pour peu que la dose d'oxide de

plomb soit forte, le vernis est profondément rayé par le couteau et par le sable. Le faïencier doit par conséquent employer une pâte qui ne se fritte qu'à une température très élevée, pour qu'il la puisse revêtir d'un vernis difficile à fondre et n'exigeant qu'une très légère addition d'oxide de plomb. Pour rendre l'argile plus réfractaire, il n'a qu'à la mêler avec du silex broyé très fin et réduit en poudre impalpable par la lévigation. On conçoit facilement la manière dont le fabricant doit s'y prendre selon la nature de l'argile, la valeur du combustible et plusieurs autres circonstances. Pour une bonne faïence, on prend une quantité de silex telle que la masse renferme 70 parties d'acide silicique sur 24 parties d'argile. La lévigation, la division sous la meule et le traitement de la masse se font à peu près comme pour la porcelaine. Quant au façonnage, le faïencier est très favorisé, la pâte de la faïence étant beaucoup plus plastique que celle de la porcelaine qui se déchire et se rompt très facilement pendant le travail. Il y a plusieurs pièces dont l'ouvrier peut achever dans le même temps un nombre 6 fois plus grand en faïence qu'en porcelaine; il emploie d'ailleurs les mêmes moyens pour la faïence que pour la porcelaine. Le four à cuire la faïence peut être bâti beaucoup plus grand, l'uniformité de la température dans le four à faïence n'étant pas aussi importante que dans le four à porcelaine; car la température à laquelle la porcelaine se vitrifie et celle qui la ramollit au point de la déformer sont très voisines l'une de l'autre. Les pièces peuvent être encastées beaucoup plus étroitement; on les place les unes sur les autres dans de hautes cazettes sans fond.

On emploie des mélanges très différens pour vernir;

en France, on prend, par exemple, sur 100 parties de sable pur, 150 parties de minium, 80 parties de potasse, 1,5 partie de smalt (ou verre contenant de l'oxide de cobalt) et 1 partie d'acide arsénieux. Un mélange, qu'on dit être très bon, est le suivant: 100 parties de sable feldspathique, 10 parties de silex moulu, 25 parties de borax, 50 parties de minium, 30 parties de potasse, 1 partie de smalt. Le mieux est de faire fondre ces ingrédiens dans un four particulier au moyen de creusets et de les moudre ensuite très fins. On met cette poussière en suspension dans l'eau à l'aide de l'agitation, on plonge dans cette eau trouble la faïence cuite qu'il s'agit de mettre en couverte; par cette immersion elle s'enduit d'une couche mince de matière vitrifiable, de la même manière que la porcelaine dégourdie. Pour la cuisson de la couverte, le faïencier est également favorisé en ce qu'il peut faire chauffer beaucoup plus de pièces dans le même espace que le fabricant de porcelaine; car, la masse ne se ramollissant point, et le fabricant n'ayant par conséquent pas à craindre qu'elle ne se gauchisse, il ne fait reposer les pièces que sur quelques points, par exemple, une assiette sur les sommets très aigus de trois chevilles ou pernettes fixées dans les parois des cazettes.

La moindre dureté de son vernis fait que la faïence convient moins pour les usages ordinaires que la porcelaine; la faïence est en outre plus fragile et elle supporte moins bien les vicissitudes du froid et du chaud, circonstance à laquelle il faut surtout avoir égard, quand on lave la poterie à l'eau chaude; enfin le vernis n'étant pas incorporé à la masse, et l'un et l'autre se dilatant d'une manière inégale, la faïence se fendille, s'écaille, en termes techniques, tressaille très facilement. Tous ces

inconvéniens de la faïence donnent lieu de croire que la fabrication de cette poterie ira toujours en décroissant dans le royaume de Prusse, où l'on trouve des dépôts inépuisables de terre à porcelaine à côté de rivières navigables et où la fabrication de la porcelaine peut par conséquent atteindre une grande perfection. Ce serait bien mal à propos qu'on chercherait à enrichir une marchandise aussi fragile de peintures précieuses; cependant elle est très propre aux impressions sous la couverte. Ces impressions se font de la manière suivante : on grave le dessin très profondément sur cuivre et on l'imprime en bleu ou en noir sur du papier fin; on plonge ensuite le papier dans l'eau, et, après l'avoir appliqué exactement sur la poterie, on humecte celle-ci et on retire le papier; le dessin reste alors sur la poterie. Les couleurs bleue et noire s'obtiennent en faisant fondre du flintglass avec de l'oxide de cobalt ou avec de l'oxide de fer et de l'oxide de manganèse, réduisant la fonte en poudre très ténue et broyant la poudre avec de l'huile de lin épaissie par l'ébullition. On fait chauffer la poterie imprimée pour détruire l'huile, et on la met en couverte.

Un bon faïencier doit toujours faire entrer le moins possible d'oxide de plomb dans la composition du vernis. Quelques fabricans ont réussi à éliminer complètement cet ingrédient; ils emploient un mélange intime de feldspath atténué par la lévigation, d'argile divisée par le même moyen et de sel marin. Les pièces façonnées sont d'abord soumises à une faible cuisson, ensuite on leur donne le vernis et on les expose à une température très élevée. Le consommateur devrait rejeter toute pièce dont le vernis se laisse entamer au couteau.

Lorsqu'à défaut de meilleures matières premières, on

doit faire usage d'une argile qui se colore en rouge par la cuisson, et qu'on veut néanmoins obtenir une poterie blanche, on emploie un vernis stannifère qu'on appelle émail et qui étant opaque et blanc dissimule la couleur de la pâte. Cette espèce de faïence est la plus ancienne; la poterie de Mayolika et celle de Faënca, ville d'Italie, d'où la faïence tire son nom, y appartiennent. Ici se rangent également les carreaux de poterie qui sont si répandus en Prusse et en Hollande. L'émail se prépare en fondant ensemble 100 parties de plomb et environ 22 parties d'étain et oxidant cet alliage dans un grand moufle. Quand la calcine est préparée on la combine pour la fusion avec une fritte obtenue avec un peu de sel marin et une quantité de sable égale à celle de la calcine. On colore l'émail blanc en jaune avec 10 pour cent d'oxide d'antimoine, en vert avec 5 $^{1}/_{2}$ pour cent de deutoxide de cuivre, en violet avec 4 $^{1}/_{2}$ pour cent de protoxide de manganèse, en bleu avec de l'oxide de cobalt; 52 parties de minium, 7 parties de peroxide de manganèse et 42 parties de brique pulvérisée donnent une couverte brune.

Poterie commune ou poterie en terre cuite. L'argile qu'on emploie pour cette poterie peut contenir différens mélanges hétérogènes, sans devenir par là inapplicable à cet usage; elle devient ordinairement rouge par la cuisson, à cause du deutoxide de fer qu'elle contient. On la rencontre assez fréquemment dans la nature; tantôt on l'emploie telle qu'on la trouve, tantôt on la soumet d'abord à la lévigation, tantôt on la dégraisse avec du sable, si elle est trop longue, ou on la mêle avec une argile plus grasse, si elle est trop courte; ce traitement ainsi que d'autres manipulations dépendent des propriétés de l'argile, ou des produits qu'on

en veut fabriquer. On la gâche d'abord avec de l'eau, ensuite on la pétrit avec force et assiduité. Avant de l'employer, on la travaille encore fortement à la main, pour en éliminer complètement les petites pierres et les parties trop solides. Les pièces se façonnent au tour à potier par l'ébauchage ou par le tournassage. Les vaisseaux en terre cuite desséchés à l'air sont immédiatement mis en couverte, ou biscuités à une faible chaleur avant de recevoir le vernis, ou enfin calcinés à nu. Les pots à fleur, les pots à pains de sucre, les statues, les vases étrusques et d'autres poteries de cette espèce consistent en argile rouge cuite sans vernis. En mêlant l'argile avec une quantité suffisante de sable, y ajoutant en outre du charbon en poudre, et ne soumettant qu'à une faible cuisson les pièces formées au moyen de cette pâte, on obtient des vases très poreux, dont les parois, sans laisser écouler l'eau, imbibent ce liquide et le laissent transsuder, de manière que, si on les expose dans de l'air sec, après les avoir remplis d'eau, celle-ci s'évapore assez promptement sur les parois extérieures, pour abaisser de plusieurs degrés la température de l'eau restante; ces vases sont connus sous le nom d'*alcarazzas*. On s'en sert très fréquemment pour dessécher des précipités humides, par exemple, le blanc de plomb, ou une masse pultacée, par exemple, la bouillie de terre à porcelaine ou à faïence.

La matière à vernis de cette poterie consiste en un mélange intime de 7 parties de protoxide de plomb (litharge) ou de sulfure de plomb (galène, alquifoux) et de 4 parties d'argile réduite avec soin en poudre impalpable par la lévigation; on fait moudre très fin ce mélange dans des moulins particuliers, et on le délaie dans

l'eau. On met la poterie en vernis par immersion, ou bien l'on se contente d'humecter l'une des surfaces de la pièce avec cette eau trouble. Lorsqu'on s'est servi du sulfure de plomb, et qu'on fait cuire la poterie, il se développe de l'acide sulfureux et il reste du protoxide de plomb ; celui-ci se combine avec l'acide silicique et l'alumine de l'argile pour produire un verre peu attaquable aux acides faibles ou aux sels acides qui peuvent se rencontrer dans les alimens qu'on y prépare, à moins que le potier n'ait mis une trop forte dose de plomb. La cuisson des poteries en terre commune se fait dans un four qui se compose de voûtes à deux étages posés l'un sur l'autre; l'étage inférieur offre d'un côté une ouverture qui sert de foyer. Sa voûte est percée de carneaux. L'étage supérieur est également terminé par une voûte percée de carneaux. L'étage inférieur ne reçoit point de pièces. On met dans le second étage autant de pièces qu'on peut y en introduire jusqu'à la voûte, non seulement en les plaçant en piles les unes sur les autres, mais encore en remplissant les grandes pièces de plusieurs autres plus petites; les étuis et les intermédiaires sont inutiles, puisque la masse n'éprouve point de ramollissement. On peut colorer le vernis par une addition d'oxides métalliques, ainsi que je l'ai déjà rapporté plusieurs fois. Quelquefois on a aussi coutume d'enduire les pièces, par immersion ou par aspersion, d'une couche d'argile blanche ou colorée, atténuée par la lévigation et suspendue dans une petite quantité d'eau. Les pièces acquièrent alors une surface blanche ou colorée, comme celles de Bunzlau; on les saupoudre ensuite de vernis et on les porte au four.

Briques. La pâte des briques cuites est semblable à

celle de la faïence et de la poterie commune. Les briques doivent absorber environ le cinquième de leur poids d'eau, lorsqu'on les plonge dans ce liquide. Il arrive très rarement qu'on les cuit au point qu'elles commencent à fondre; de pareilles briques sont connues sous le nom de briques frittées. En raison des matières différentes dont on est obligé de faire usage pour leur fabrication, les briques ne diffèrent pas seulement par leur qualité, mais encore par la température à laquelle s'opère leur cuisson. Avant d'employer l'argile on examine si elle a les qualités requises. A cet effet, on en fait cuire de petits échantillons. Lorsqu'elle est trop tenace, il faut la dégraisser par une addition assez forte de sable. Si l'argile qu'on veut façonner est trop maigre ou trop courte, on cherche une argile liante ou grasse pour l'y mêler. Si elle contient du carbonate de chaux, elle se fond aisément et demande à être calcinée avec une circonspection particulière.

Lorsque la terre vient d'être extraite, on la laisse ordinairement une année à l'air; la gelée à laquelle elle y est exposée pendant l'hiver, la rend surtout très meuble. On la détrempe et on la gâche dans des réservoirs creusés dans la terre, ensuite on la pétrit avec les pieds en épluchant toutes les matières étrangères, telles que racines, pierres, etc. Après quoi on comprime l'argile dans un cadre rectangulaire, placé librement sur une table et on enlève l'excédant avec une espèce de couteau appelé plane. Avant de remplir le cadre, le mouleur le mouille et l'enfonce ensuite dans du sable; on sable également la table, afin que l'argile ne s'y attache pas. On façonne constamment deux briques à la fois. Un apprenti porte le moule avec les briques sur le séchoir de la briqueterie,

en le tenant de champ pour que les briques n'en glissent pas; puis il fait sortir les briques en retournant le moule. Les briques restent couchées sur leur large base jusqu'à ce qu'elles se soient desséchées et raffermies assez pour se laisser prendre sans être déformées; alors on en construit une espèce de muraille à claire-voie, en les plaçant de champ les unes sur les autres. Le moule doit être arrangé d'après la grandeur et la forme qu'on veut donner aux briques, eu égard au retrait que l'argile éprouve par la cuisson. Les briques quadrangulaires ordinaires ont 10 pouces de long, 4 5/6 pouces de large et 2 1/2 pouces de haut. Pour les voûtes, les fontaines, les foyers, etc., on donne aux briques la forme de segmens d'un anneau circulaire. Le crochet qui sert à attacher les tuiles aux lattes des couvertures s'obtient au moyen d'une échancrure dans le moule.

Le mieux est de cuire les briques dans un four, qui consiste en un espace rectangulaire, dans lequel on a pratiqué en bas et à égale distance les unes des autres plusieurs grilles ordinaires, parallèles entre elles et passant de l'une des parois du four à l'autre. Les foyers sont séparés les uns des autres et de la paroi du four par des murs d'environ un pied plus élevés que les grilles, et sur lesquels on range les briques les unes au-dessus des autres, de manière que la flamme du combustible allumé sur les grilles, les échauffe uniformément. Dans quelques contrées, où l'on peut obtenir à bas prix des charbons de terre ou de la houille ligneuse et où l'argile est en abondance, on cuit les briques en plein air, dans le voisinage du lieu où l'on se propose de bâtir. Avec des briques peu cuites d'une fournée précédente, on construit un plancher où l'on ménage des interstices, et au-

dessus duquel se placent les briques crues. L'enfourneur répand entre les assises de briques des charbons menus qu'il allume en mettant le feu à du bois placé dans les interstices de la base du four. Il revêt extérieurement les parois ou les paremens du fourneau avec un placage d'argile.

Creusets, briques réfractaires. Les creusets de Hesse et ceux de graphite sont ordinairement employés dans les laboratoires pour contenir des corps qu'on veut fondre. Les premiers se fabriquent à Gross-Almerode en Hesse et dans les environs au moyen d'une argile apyre mélangée avec du sable grossier. Après avoir ajouté un peu d'eau à la pâte, on en façonne les creusets par le moulage; on laisse sécher ceux-ci et on les cuit. On fait avec la même pâte des cornues, des tourtes ou fromages, des moufles, etc. Les creusets de graphite se confectionnent dans le voisinage de Passau avec une partie d'argile réfractaire et deux parties de plombagine qui y existent l'une et l'autre; après les avoir façonnés et desséchés, on les fait chauffer légèrement pour en chasser toute l'eau qu'ils peuvent encore retenir. Lorsqu'on fait usage de ces creusets, le graphite ne se consume qu'à la surface, une couche d'argile protégeant ensuite les couches suivantes de cette matière; leur surface intérieure étant lisse, ils sont surtout propres à la fusion des métaux, puisque ceux-ci ne les mouillent pas.

Veut-on opérer la fusion d'une série de substances, on prépare une pâte à creusets, en pétrissant soigneusement une partie d'argile cuite avec une partie d'argile crue, et, au moyen d'un mandrin de bois correspondant à la surface intérieure des creusets, on comprime fortement la quantité de pâte nécessaire pour former un creu-

set dans un moule de laiton ou d'étain propre à donner la surface extérieure des mêmes creusets. On fait sécher ces creusets d'abord à l'air et ensuite sur un poêle chaud d'appartement. On revêt avec la même masse l'intérieur des fourneaux de fusion ; il est également facile d'en faire des briques réfractaires de différentes formes : cependant lorsqu'on fabrique celles-ci en grand, on emploie pour ciment de l'argile apyre et les débris de vases faits avec la même matière, après les avoir réduits en poudre très fine au moyen d'un moulin. Si l'on ajoute un peu de charbon en poudre à la masse, ce corps se consume pendant la cuisson, et l'on obtient des pièces beaucoup plus poreuses et moins sujettes à casser.

FIN DU TROISIÈME VOLUME.

TABLE.

FIN DE LA TABLE.



Fig. 1.

قلبي

Fig. 2.

قلبي

Fig. 3.

قلبي

Fig. 4.

קְלָה

Fig. 5.

أل

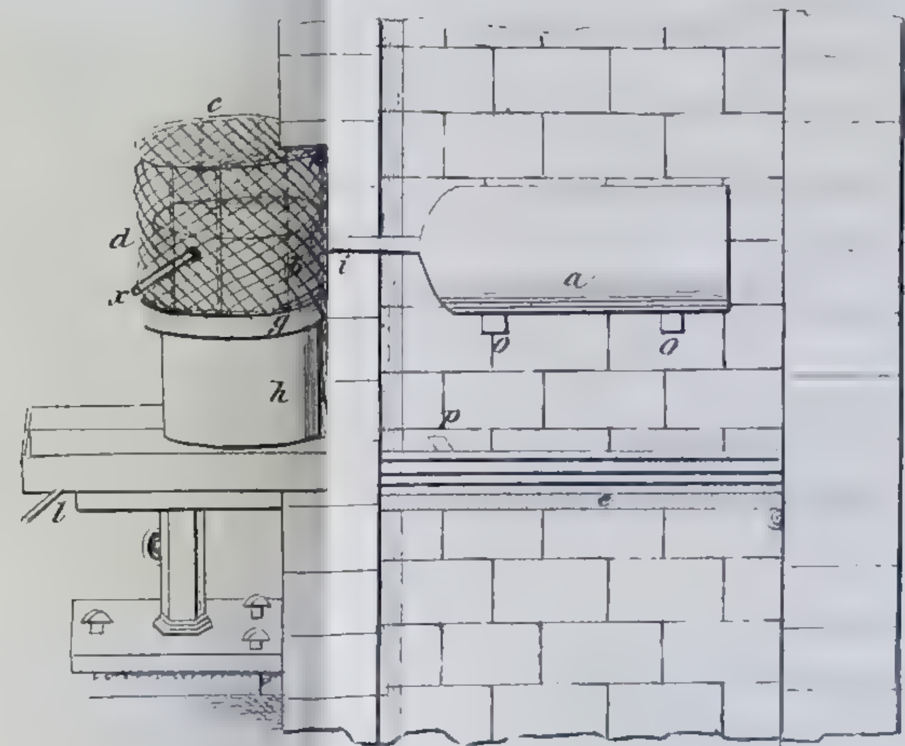


Fig. 6.

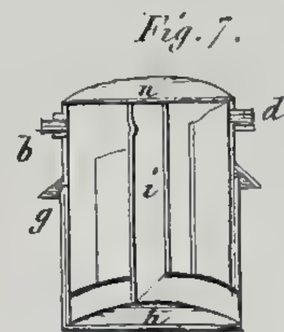


Fig. 7.

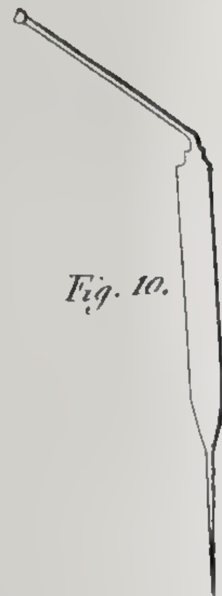


Fig. 10.

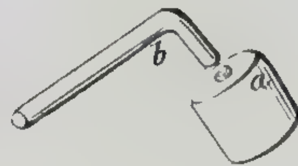


Fig. 9.



Fig. 8

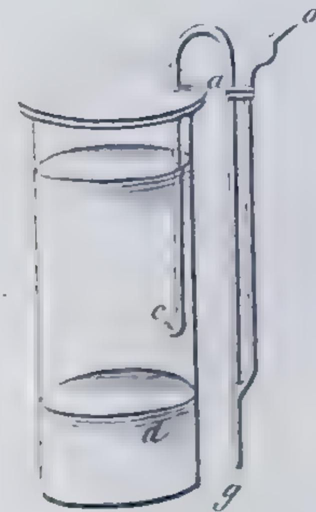


Fig 11.

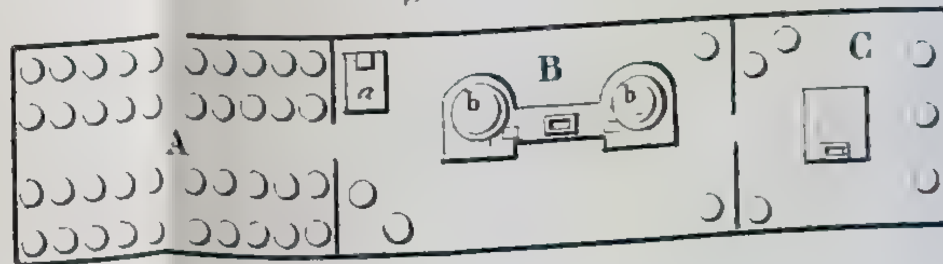
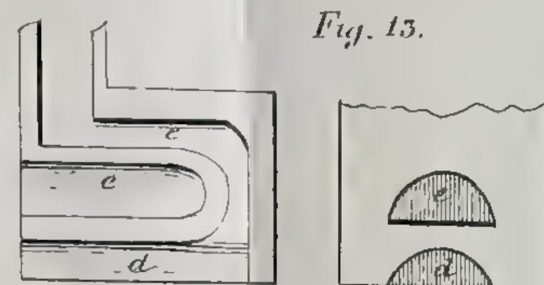


Fig. 12.

Fig. 13.



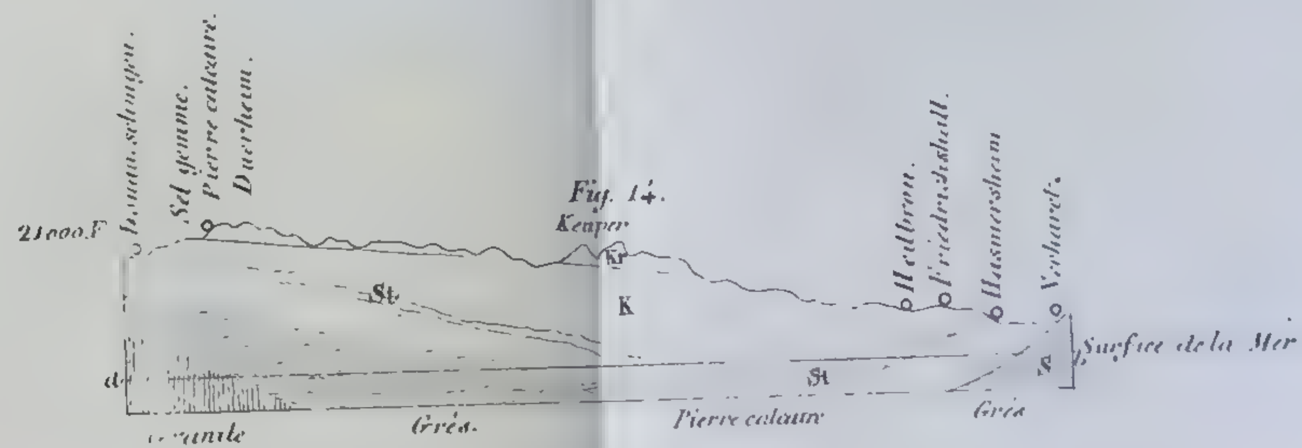


Fig. 14.

Fig. 17.



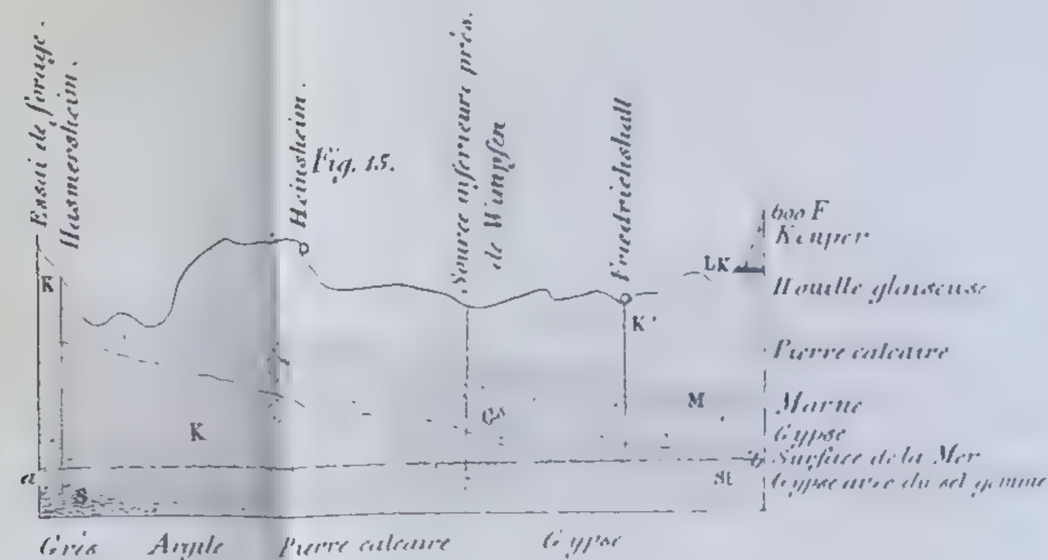


Fig. 15.

Fig. 10.

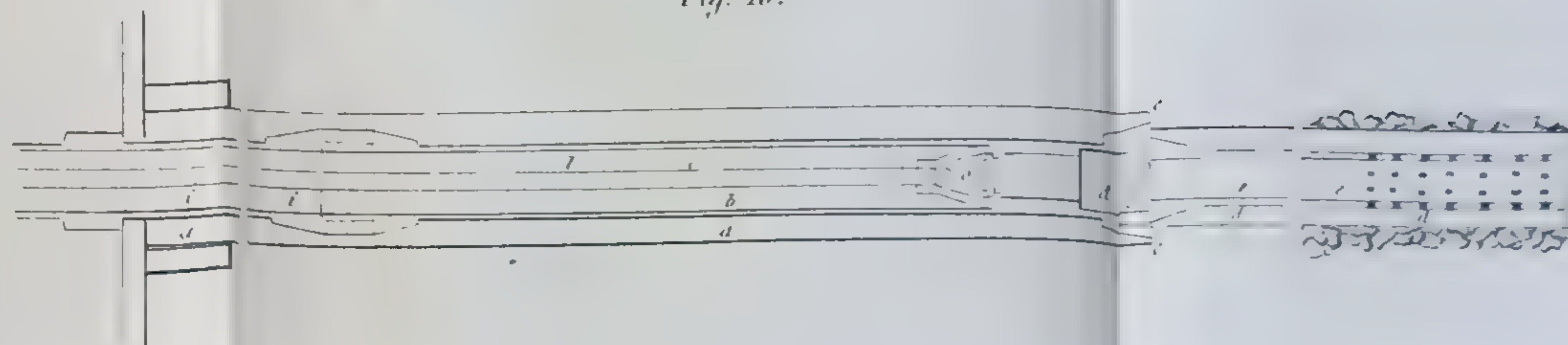
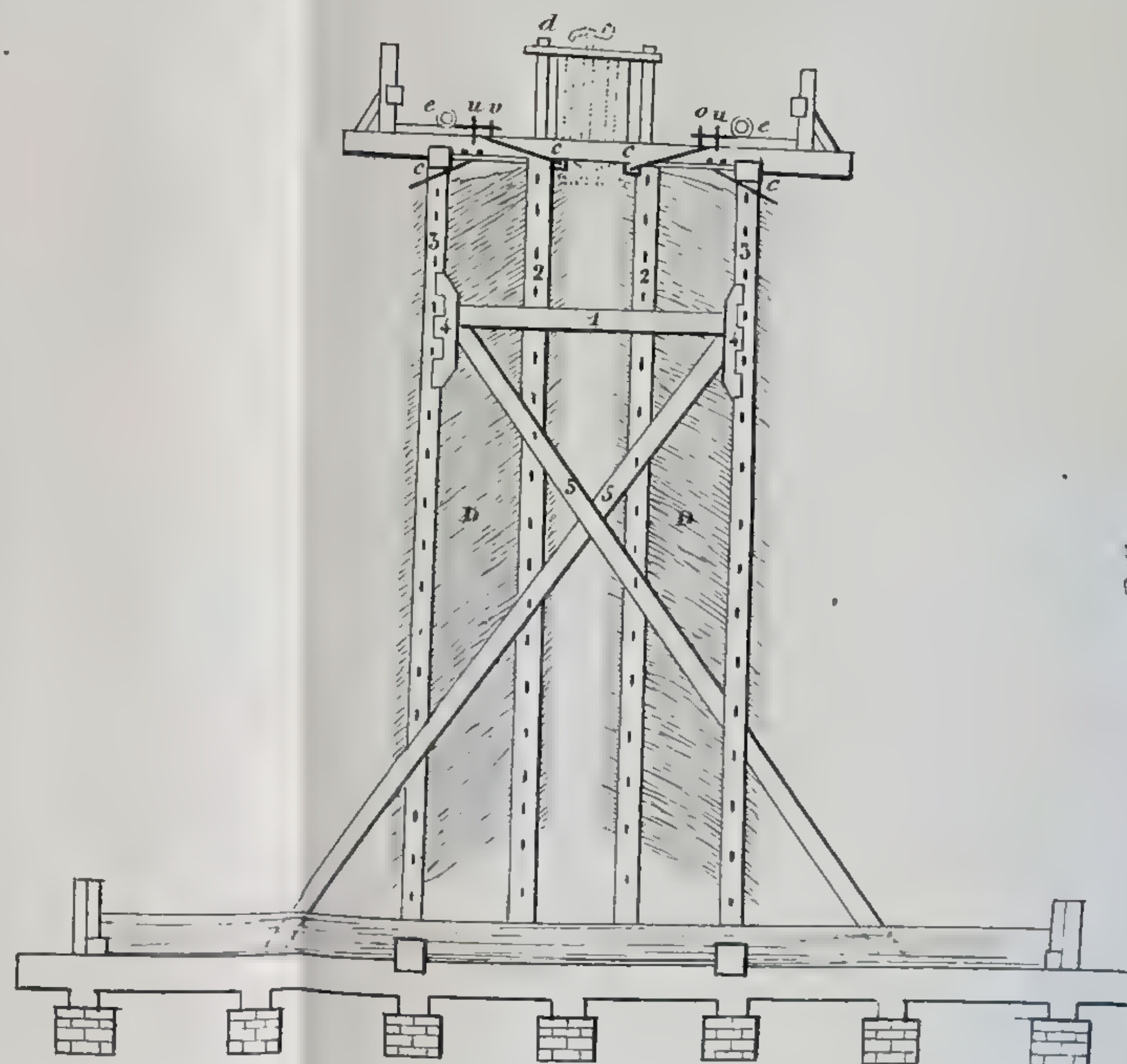
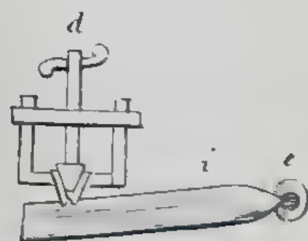
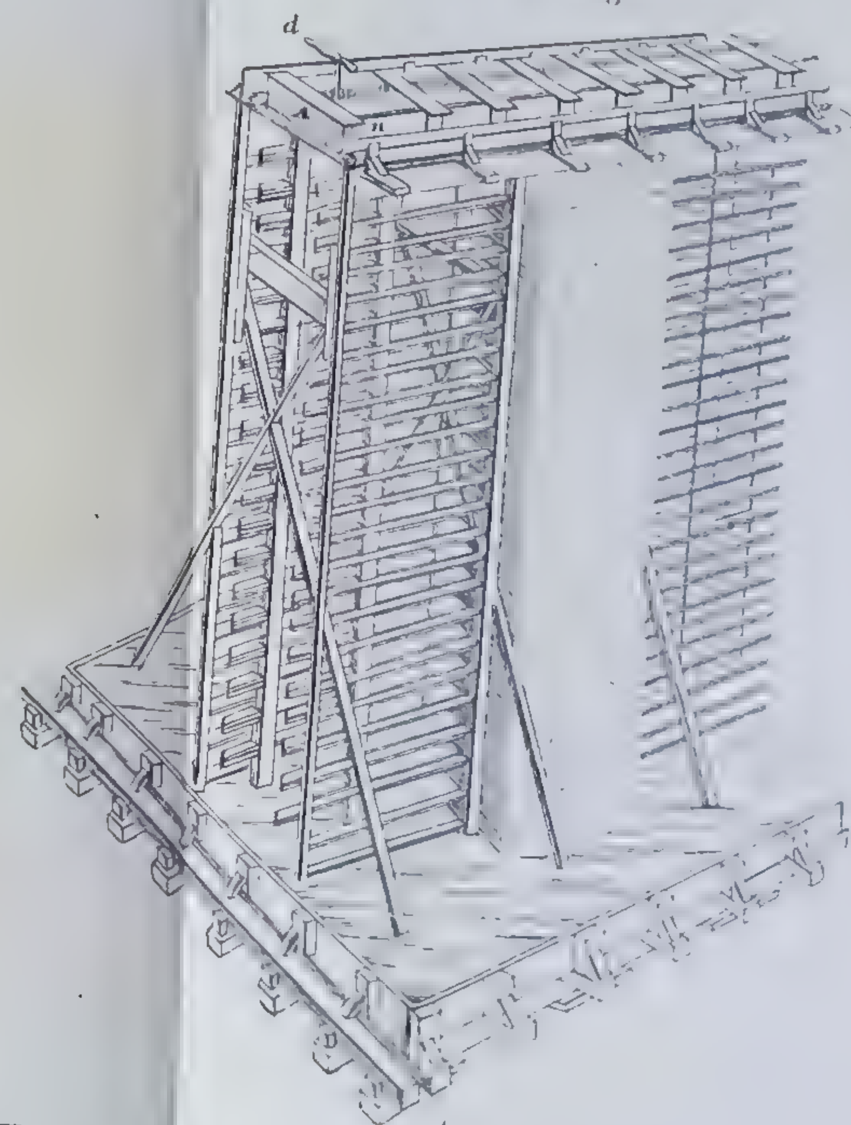
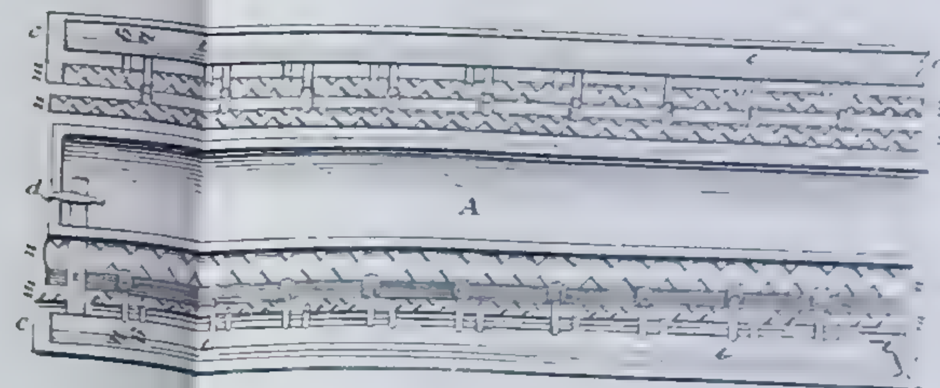


Fig. 19.

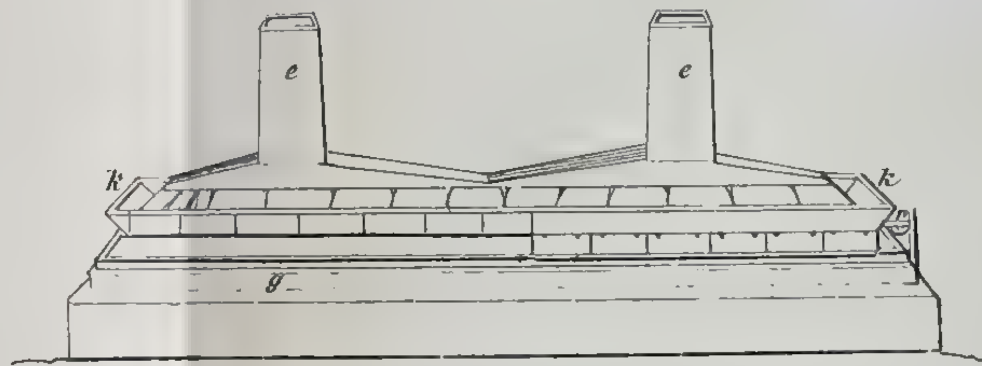












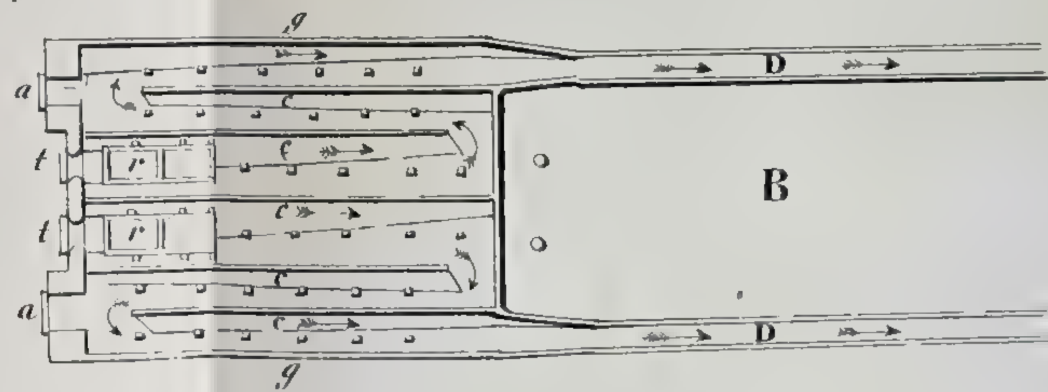


Fig. 20.

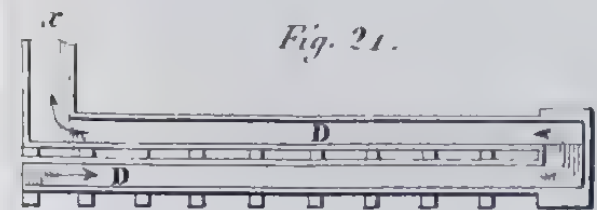


Fig. 21.

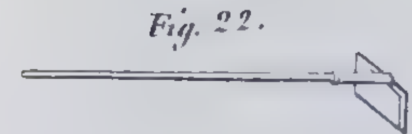


Fig. 22.

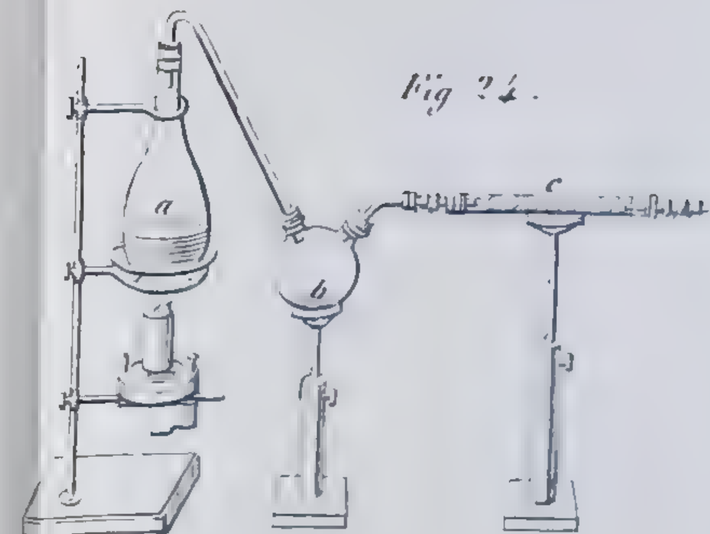


Fig. 24.

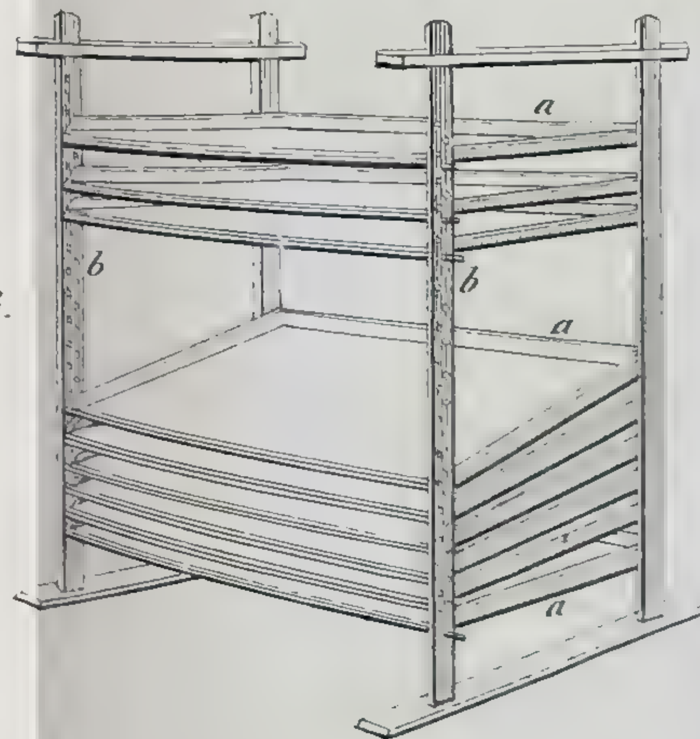


Fig. 23.



Fig. 25.

Fig 26.

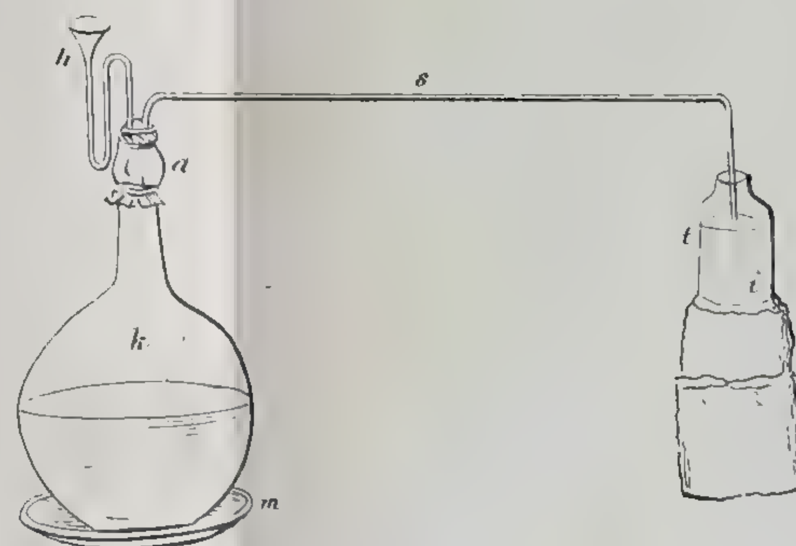


Fig 27.

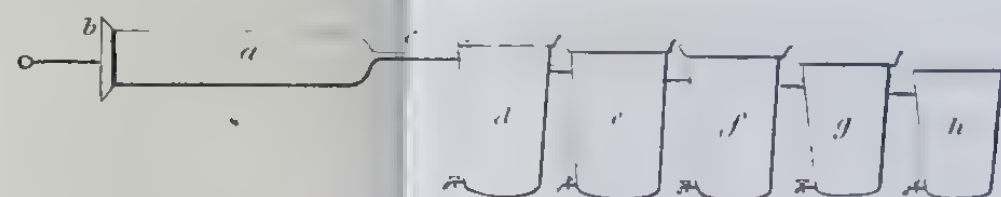


Fig. 28

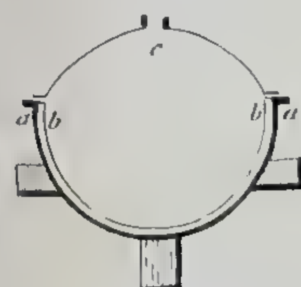


Fig 30

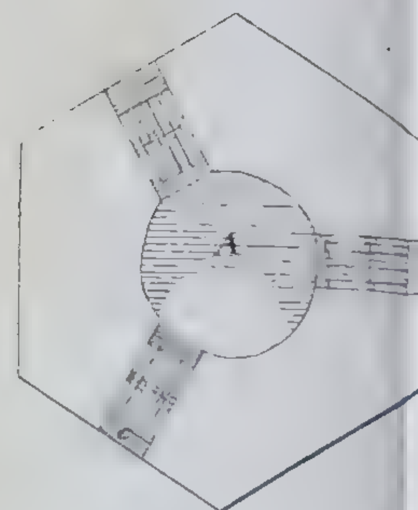




Fig 32

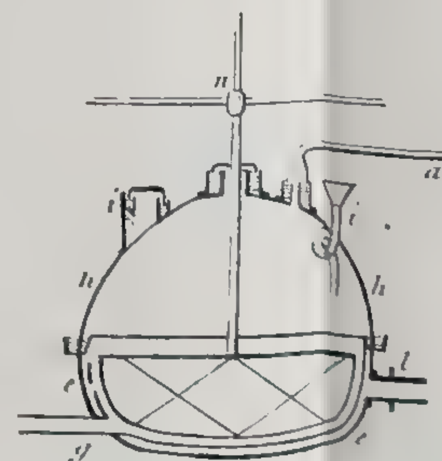


Fig. 31.

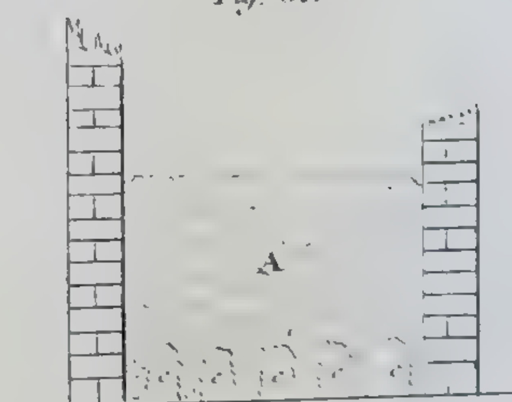
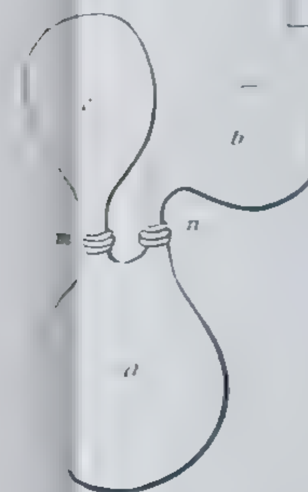
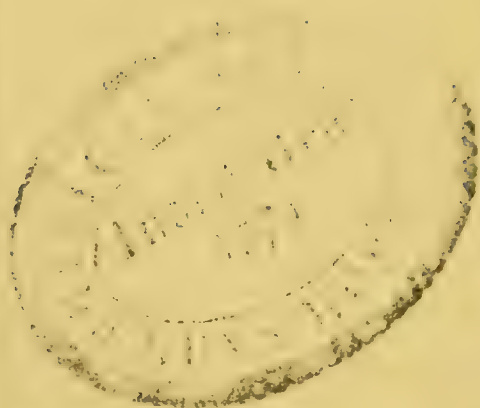


Fig. 29





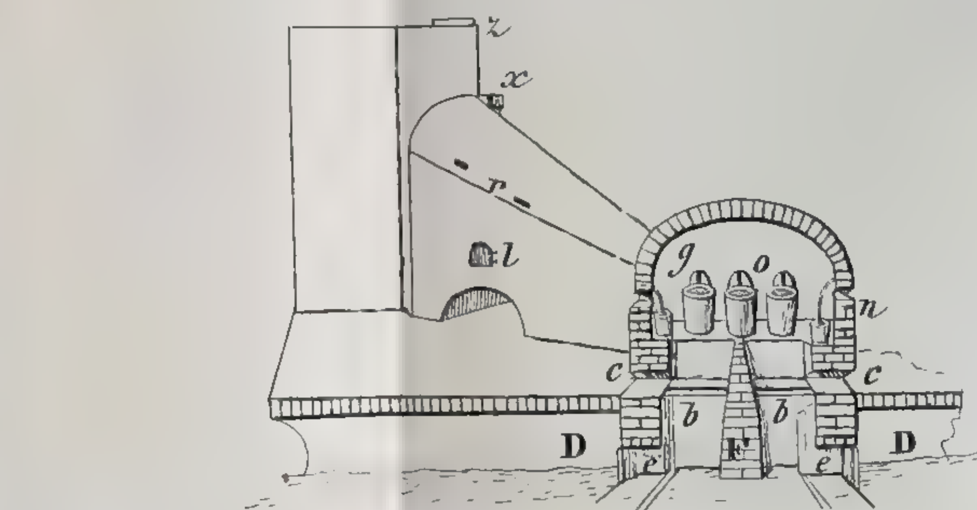


Fig. 33.

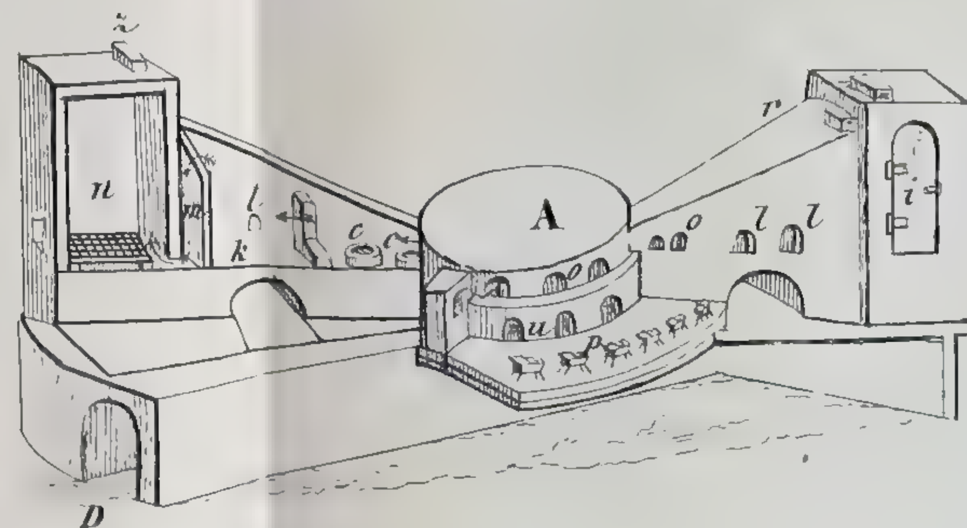


Fig. 34.

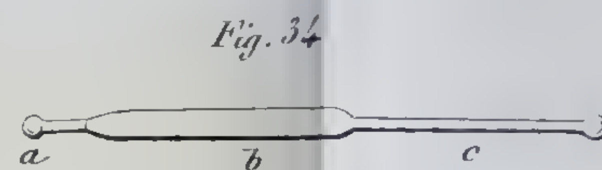


Fig. 35.

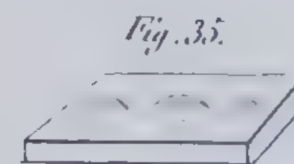


Fig. 36.



Fig. 37.



Fig. 38.



Fig. 39.



Fig. 40.





Fig. 41.

Fig. 42.

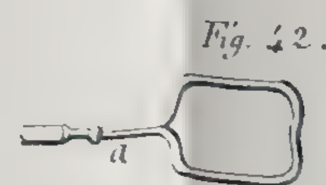
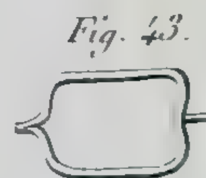


Fig. 43.



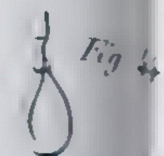


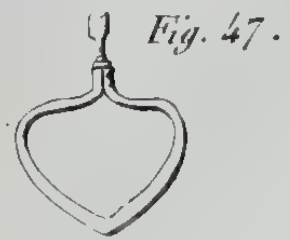
Fig. 44.

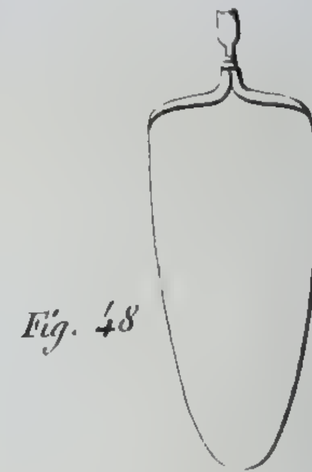
Fig. 45.






Fig. 46.


Fig. 47.


Fig. 48

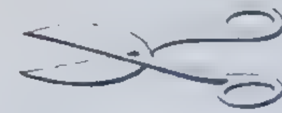
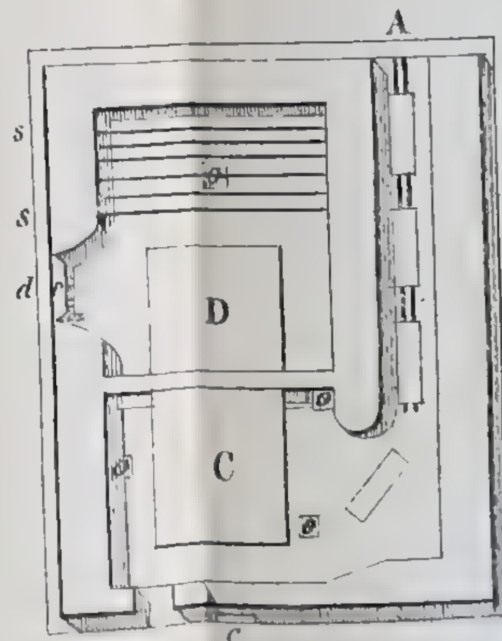

Fig. 49.


Fig. 50.


Fig. 51.



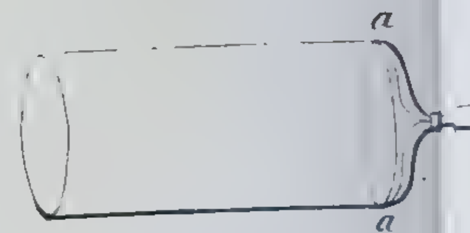


Fig. 53.

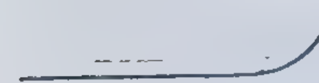

Fig. 52.

Fig. 55.

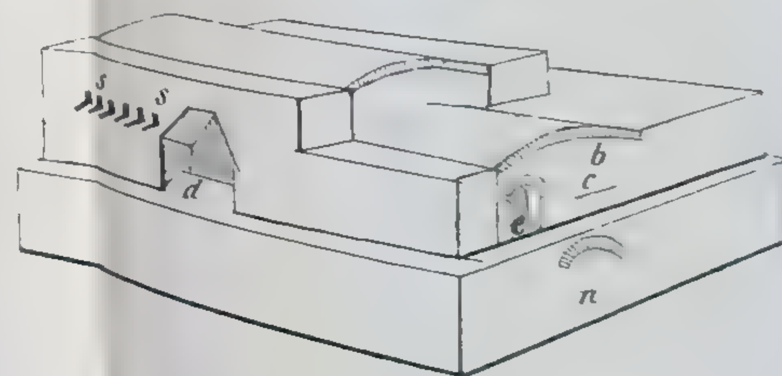
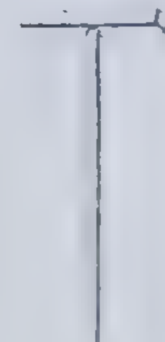


Fig. 54.

Fig. 56.





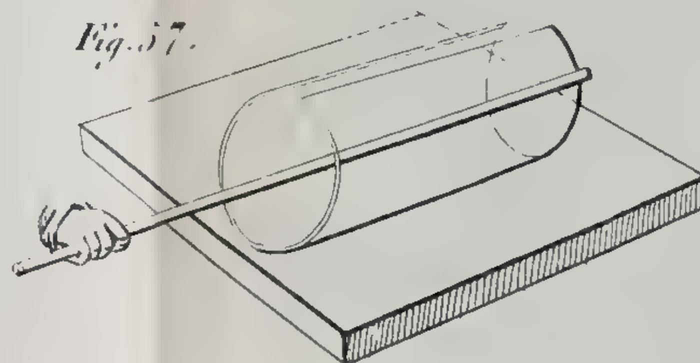

Fig. 57.


Fig. 58.


Fig. 59.


Fig. 60

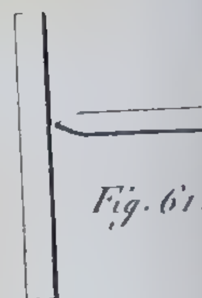

Fig. 61.


Fig. 62.


Fig. 63.

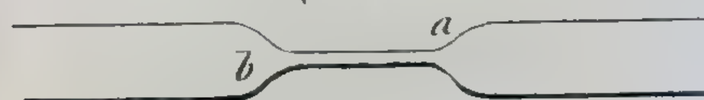
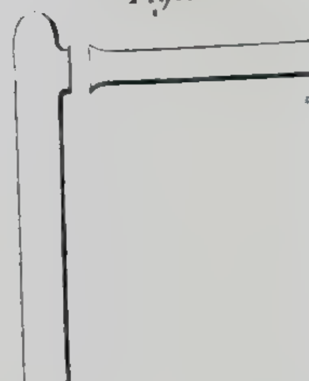


Fig. 64.



Fig. 67.


Fig. 65.


Fig. 66.

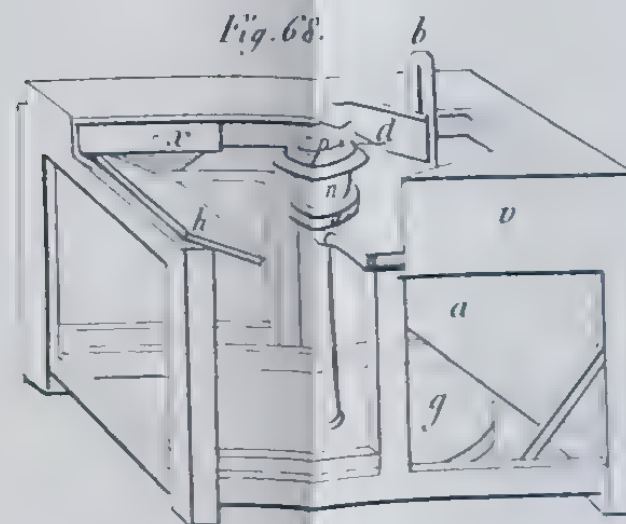


Fig. 68.

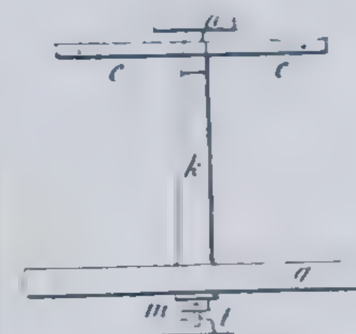


Fig. 69

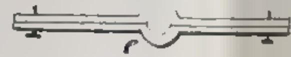


Fig. 70.



Fig. 71.



Fig. 73.



Fig. 72.

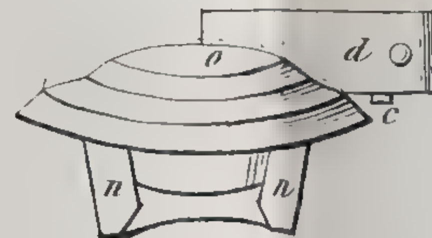
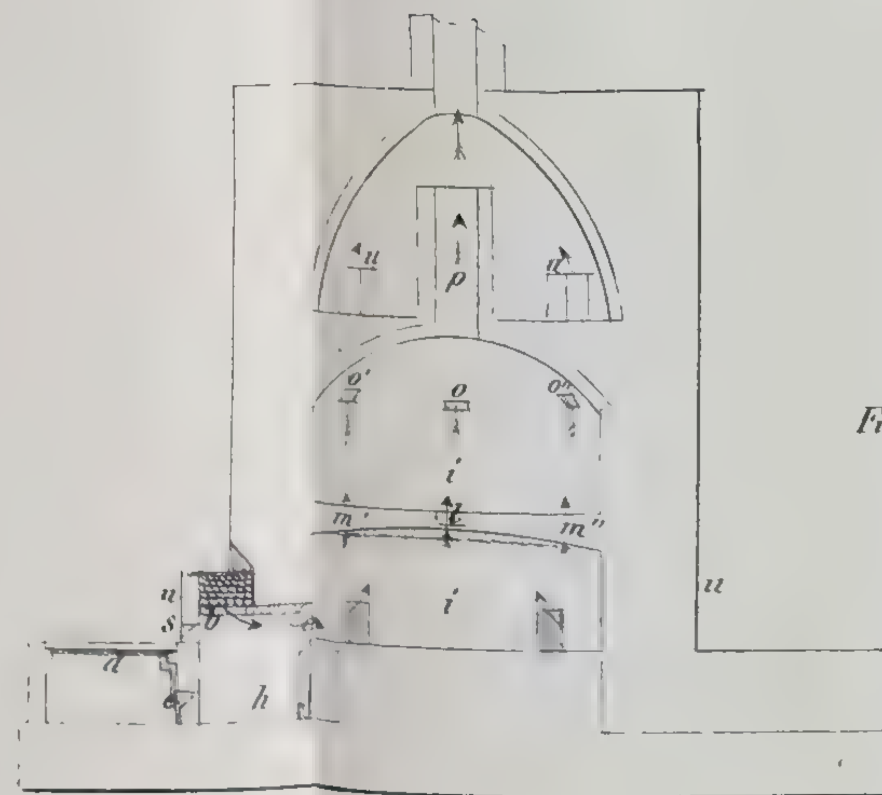


Fig. 74.



Fig. 76.





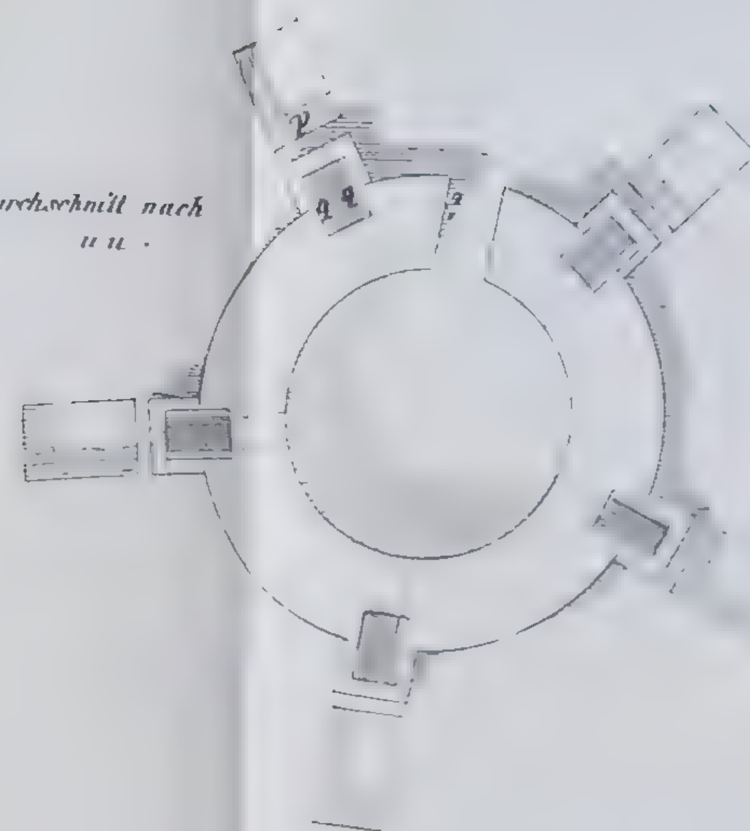


Fig. 75.







